



Etudes sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha : Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge

Christian Brodhag

► To cite this version:

Christian Brodhag. Etudes sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha : Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Limoges; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1983. Français. NNT: . tel-00832416

HAL Id: tel-00832416

<https://theses.hal.science/tel-00832416>

Submitted on 10 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T 159
B.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE LIMOGES

POUR OBTENIR LE GRADE
DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian BRODHAG

**Etudes sur le bore et les composés
interstitiels du bore alpha**

**Traitement infographique des cinétiques
de frittage sous charge**

soutenue le 14 Octobre 1983, devant la Commission d'Examen

Président : **M. M. BILLY** Université de Limoges
Examineurs : **MM. J. ETOURNEAU** ... Université de Bordeaux
G. FANTOZZI INSA Lyon
P. GOURSAT Université de Limoges
R. MAHL Agence de l'Informatique
R. MEYER Ancien Directeur Recherche PCUK
F. THEVENOT Ecole des Mines de Saint-Etienne



**Etudes sur le bore et les composés
interstitiels du bore alpha
Traitement infographique des cinétiques
de frittage sous charge**

PAR

Christian BRODHAG

Ingénieur Civil des Mines

A la mémoire de Mathieu et de mon père

A ma femme en témoignage de son soutien quotidien

A ma mère, Edouard et Camille

Ce travail a été effectué dans l'équipe de Céramiques Spéciales du département Matériaux de l'École des Mines de Saint-Etienne sous la direction de M. François THÉVENOT, Maître de Recherche. Cette équipe fait partie du CRRACS (Centre Rhône Alpes de Céramiques Spéciales) .

Je rends hommage à F. THÉVENOT pour le soutien et les encouragements constants dont il a témoigné à mon égard, surtout dans le sens d'une grande rigueur expérimentale et scientifique.

M. le Professeur Michel BILLY a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury et de s'être plongé dans cette lourde tâche de rapporteur d'un travail trop volumineux.

Je suis honoré que M. Robert MAHL, Directeur de Recherches Développement à l'Agence de l'Informatique qui m'a fait faire mes premiers pas en informatique, ait accepté de dissiper un peu de son précieux temps pour donner une appréciation sur la partie informatique de ce mémoire.

Je suis flatté que M. René MEYER ancien directeur de Recherche à PCUK, secrétaire de la Commission Métallurgie des Poudres de la Société Française de Métallurgie, ait accepté de participer à ce jury.

Je remercie particulièrement M. Jean ETOURNEAU professeur à l'Université de Bordeaux dont les travaux sur le bore ont servi de point de départ à notre recherche, MM. Paul GOURSAT professeur à l'Université de Limoges et Gilbert FANTOZZI professeur à l'INSA de Lyon et membre du CRRACS d'avoir bien voulu accepter d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens aussi à saluer la mémoire de M. H.J. BECHER de Munster RFA avec qui nous avons pu nouer une collaboration fructueuse dans l'éclaircissement de la nature des phases de la famille du bore alpha.

Je tiens à remercier M. le Professeur VODAR (Paris) pour les compléments de connaissances qu'il a apportés au bore, M. J.M. DUSSEAU de l'Université de Montpellier pour les mesures de caractéristiques électriques, et le Dr SCHWETZ ESK Kempten RFA qui lui aussi a contribué à compléter la connaissance du comportement de ces phases.

Mes meilleurs souvenirs et les échanges scientifiques les plus amicaux de ces années de recherches je les dois à Michel BOUCHACOURT (EdF centre de Recherche des Renardières) et à Jean Claude VIALA de l'Université de LYON 1, qu'ils en soient remerciés.

Que mes camarades de recherche et l'encadrement technique des laboratoires de l'École avec lesquels j'ai pu collaborer, reçoivent ici l'expression de mes sincères remerciements, tout particulièrement :

Mme Marie Claude MATHAIS à notre secrétariat,

MM. Henri BESSET et André GAULT pour avoir aplané les problèmes matériels,

M. Patrice GOEURLOT et Mme GIBERT pour leur contribution en chimie analytique,

Mme Florence AVONDO pour les photographies,

M. Patrik BENABEN du Département de Métallurgie de l'École qui nous a apporté ses compétences dans l'analyse nucléaire,

MM. Gérard THOMAS, René FILLIT et Melle Huguette BRUYAS dont le travail et les compétences dans le domaine de la diffraction X m'ont été d'une grande utilité,

MM. Jean-Jacques GIRARDOT et François MIREAUX, enfin, du Département d'Informatique qui m'ont guidé dans mes premiers balbutiements en APL.

AVANT PROPOS

Notre étude s'est intégrée dans le cadre d'une nouvelle activité de recherche à l'École des Mines de Saint-Etienne : les céramiques. Son cheminement a donc été parallèle à l'évolution des objectifs et de l'activité du laboratoire lui même. Nous avons adopté comme plan de ce rapport celui de notre travail.

Le point de départ était l'étude de la famille des composés isostructuraux du bore alpha : B_xC , $B_{12}O_2$, " $B_{12}As_2$ ", " $B_{12}P_2$ " et de leurs propriétés notamment électriques (BRODHAG C. et THEVENOT F. (R115)), (BRODHAG D.E.A. (R22)). Ces points sont repris dans l'introduction 0.

Le chapitre 1 donne les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des échantillons en poudre : granulométrie, densité, diffraction X, spectrométrie IR, méthodes d'analyses chimiques et nucléaires.

Pour préparer ces phases il nous fallait partir de bore pur préférentiellement sous forme alpha. La mise au point d'une nouvelle synthèse par dissociation de BI_3 n'ayant pas donné les résultats espérés (BRODHAG et THEVENOT (R24)), nous avons repris une méthode classique par réduction de BBr_3 . Parmi les caractérisations de ces phases, sous forme de poudre, la spectrométrie infrarouge donne des résultats intéressants tant qualitatifs pour leur détermination rapide (R24) que plus théoriques pour mieux connaître leur structure, ce qui a fait l'objet de travaux communs avec le professeur BECHER (BECHER et Coll. (R110)).

Ces problèmes font l'objet de notre chapitre 2, Préparation et caractérisation des poudres : préparation du bore par dissociation de BI_3 ou réduction de BBr_3 par H_2 , stabilité et réactivité du bore alpha, préparation du sous oxyde de bore $B_{12}O_2$, de " $B_{12}P_2$ " et de " $B_{12}As_2$ " ainsi que la comparaison de leurs spectres d'absorption IR.

La meilleure valorisation industrielle de ces céramiques ne pouvant se faire que sur des échantillons massifs, nous avons laissé de côté " $B_{12}As_2$ " et " $B_{12}P_2$ " pour ne nous intéresser qu'au bore et au sous oxyde de bore, en vue de corréler leurs propriétés aux méthodes préparatives et à leur pureté.

La mise en forme par compression à chaud de bore et de sous oxyde de bore nous a conduit à approfondir dans un premier temps cette technique, nouvelle pour notre laboratoire, avant de considérer les phases préparées, leur analyse et leurs propriétés.

Nous avons comparé les modèles de frittage (BRODHAG et Coll. (R45)), avant de développer une méthode informatique graphique originale (BRODHAG et THEVENOT (R117)), pouvant avoir des développements tant au niveau de la qualité (BRODHAG et THEVENOT (R246)), qu'au niveau informatique lui même (BRODHAG Journée d'étude AFCET (R232)). Notre travail a permis la mise au point d'un outil puissant à vocation plus générale pour notre laboratoire (BRODHAG (R429))

Le chapitre 3, La technique de la compression à chaud passe en revue ces problèmes : les conditions opératoires, les dispositifs de mesure, le calcul de la densité à tout moment et son traitement graphique.

Appliqué à nos produits cet outil informatique nous a permis de mieux connaître et donc de mieux contrôler leur frittage sous charge (THEVENOT et Coll. (R43), BRODHAG et Coll. (R247)(R459), BOUCHACOURT et Coll. (R245)), ce qui nous a conduit à une prise de brevet (THEVENOT et Coll. (R118))

Le chapitre 4 évoque les problèmes chimiques liés au frittage sous charge de nos phases : Barrières de diffusion chimique, compression à chaud de $B_{12}O_2$ et des différentes phases de bore.

A la lumière des problèmes rencontrés tant au niveau des mesures (chapitre 3) que des phénomènes chimiques rencontrés (chapitre 4) nous pouvons faire au chapitre 5 une revue plus critique des Aspects théoriques de la compression à chaud : les étapes morphologiques, les modes de déformation de la matière, les forces conduisant au frittage, et la construction des modèles théoriques de compression à chaud.

De nouvelles techniques d'analyse nucléaire ont été tentées par l'équipe de M. BLONDIAUX et M. BENABEN (R23)(R116), elles ont été évoquées au chapitre 1.

Pour le bore fondu ou déposé en phase vapeur nous avons étudié les propriétés électriques et la microdureté pour différentes puretés, (BRODHAG et Coll. (R25) ; CUEILLERON et Coll. (R26) ; BRODHAG et Coll. (R27))

Les Propriétés physiques du bore et des borures font l'objet du chapitre 6 :

pour les diverses phases : métallographies,
pour le bore : diffraction X, microdureté, résistivité électrique
coefficient Seebeck, diffusivité thermique, vitesse du son.

pour le sous oxyde de bore : stabilité de la poudre, oxydation
d'échantillons massifs, diffusivité thermique

Pour ces propriétés nous avons collaboré avec différents laboratoires tant en France qu'en République Fédérale d'Allemagne.

Notre conclusion chapitre 7 est une conclusion générale sur les limites des travaux théoriques sur le frittage sous charge et les apports possibles de l'informatique et des logiciels graphiques à développer.

PUBLICATIONS ÉCRITES.

réf.

- 1 (R22) BRODHAG C., "Étude des composés interstitiels du bore alpha", DEA Université de Grenoble 1975
- 2 (R24) BRODHAG C., THEVENOT F., "Obtention de bore rhomboédrique alpha par dissociation de triiodure de bore, spectre d'absorption infrarouge du bore alpha", C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 286 (1978) 229-232.
- 3 (R25) BRODHAG C., THEVENOT F., VIALA J.C., "Etude de la dureté du bore rhomboédrique beta", Annales de Chimie, France, Science des matériaux 3 (1978) 23-36.
- 4 (R26) CUEILLERON J., VIALA J.C., THEVENOT F., BRODHAG C., DUSSEAU J.M., EL BIACH A., "The evaluation of boron purity by means of electrical measurements", J. Less Common Metals 59 (1978) 27-33.
- 5 (R23) BLONDIAUX G., VALLADON M., DEBRUN J.L., BENABEN P., BRODHAG C., THEVENOT F., "Etude préliminaire sur la caractérisation du sous oxyde de bore B₆O au moyen de la réaction O/¹₃H, ⁰₁n/¹⁸F", Radiochem. Radioanal. Letters 40-5 (1979) 301-308
- 6 (R27) BRODHAG C., THEVENOT F., VIALA J.C., "The relationship between purity and mechanical (Knoop hardness) or electrical (room resistivity) properties of single crystals and polycrystals of beta rhombohedral boron", J. Less Common Met. 67 (1979) 465-470.
- 7 (R110) BECHER H.J., THEVENOT F., BRODHAG C., "Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Fehlordnung in normalem und ¹⁰B-angereichertem B₁₂P₂ und B₁₂As₂", Z. Anorg. Allg. Chem., 469 (1980) 7-14.
- 8 (R45) BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F., "La cinétique de compression à chaud des céramiques spéciales.", Silicates industriels, 4 5 (1981) 91-101
- 9 (R117) BRODHAG C., THEVENOT F., "Utilisation de l'infographie interactive en science des matériaux", Matériaux et Techniques oct. nov. (1981) 400-401
- 10 (R116) BLONDIAUX G., VALLADON M., DEBRUN J.L., BENABEN P., BOUCHACOURT M., BRODHAG C., THEVENOT F., "Determination of the composition of homogeneous light element binary compounds using charged particle induced nuclear reactions.", dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 105-112
- 11 (R245) BOUCHACOURT M., BRODHAG C., THEVENOT F., "The hot pressing of boron and boron rich compounds : B₆O, B_{10,5}C-B₄C", "Science of Ceramics 11" (1981) 231-236
- 12 (R247) BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F., "Comparison of the hot pressing kinetics of boron, boron suboxide B₆O, and boron carbides", Material Science Monographs 16, Elsevier AMSTERDAM 1983 édit. P. VINCENZINI, 881-890

BREVET.

- (R116) THEVENOT F., BRODHAG C., BOUCHACOURT M., "Procédé et dispositif de fabrication par frittage sous charge de pièces riches en bore et pièces riches en bore", Brevet français n° 8102 992 (16-2-1981), European Patent Appl. EP 58,618 (12-2-1982).

PUBLICATIONS ORALES ET CONGRÈS.

- réf.
- 1 (R27) BRODHAG C., THEVENOT F., VIALA J.C., "The relationship between purity and mechanical (Knoop hardness) or electrical (room resistivity) properties of single and polycrystals of beta rhombohedral boron", 6eme Symposium international sur le bore et les borures, Varna (Bulgarie), 9 12 Octobre 1978.
 - 2 (R43) THEVENOT F.,BOUCHACOURT M., BRODHAG C., "New results in boron, boron carbide and boron suboxide hot pressing", Colloque de chimie inorganique et de métallurgie, Munster (RFA) 6 Septembre 1979,.
 - 3 (R45) BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F. "La cinétique de compression à chaud des céramiques spéciales. Application et validité des modèles traité par un système informatique graphique en APL. Cas du bore, du sous oxyde de bore et du carbure de bore." Colloque international "New trends in refractory materials", Brussels, 20-21 March 1980.
 - 4 (R246) BRODHAG C., THEVENOT F., "Utilisation d'un système de traitement informatique interactif APL, pour le suivi de la fabrication de pièces frittées par compression à chaud", Colloque Contrôle Qualité en Métallurgie des Poudres, Paris 23-24 septembre 1980, Société Française de Métallurgie.
 - 5 (R459) BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THÉVENOT F., "Étude de la compression à chaud de bore et de borures. Amélioration de la préparation grâce au suivi dilatométrique du frittage sous charge.", Orléans, 16 Octobre 1980.
 - 6 (R116) BLONDIAUX G., VALLADON M., DEBRUN J.L., BENABEN P., BOUCHACOURT M, BRODHAG C., THÉVENOT F., "Determination of the composition of homogeneous light element binary compounds using charged particle induced nuclear reactions.", 7th international symposium on boron and borides, Upsala, Sweden, june 1981.
 - 7 (R245) BOUCHACOURT M., BRODHAG C., THEVENOT F., "The hot pressing of boron and boron rich compounds : B_6O , $B_{10,5}C-B_4C$ ", 11eme conférence "Science of Ceramics" 14-17 juin 1981, Stenungsund, Sweden
 - 8 (R232) BRODHAG C., "Traitement graphique interactif des données en science des matériaux : application à la compression à chaud.", Journée d'étude AFCET, "Les traitements graphiques en APL", Paris Décembre 1981
 - 9 (R247) BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F., "Comparison of the hot pressing kinetics of boron, boron suboxide B_6O , and boron carbides", 5eme CIMTEC, Congrès International sur les Technologies Céramiques Modernes, LIGNANO Italie 14-19 juin 1982.
 - 10 BRODHAG C., THEVENOT F., "La Cinétique de frittage sous charge, modélisation et approche informatique graphique", Colloque Franco-Allemand "Céramiques Techniques" Lyon 15-17 mars 1983, CRRACS-AFAST

RAPPORTS

- (R115) BRODHAG C., THEVENOT F., "Propriétés électriques du bore et des composés de la famille du bore alpha", rapport interne, École des Mines, 1975, 63 réf.
- (R429) BRODHAG C., Notice d'utilisation des programmes APL pour le traitement des cinétiques de frittage sous charge, Rapport interne ENSMSE sous presse

INTRODUCTION

Introduction.

01-L'utilité du bore et de ses composés.

Le bore et ses composés ont des applications très variées, notamment dans des industries de pointe du fait de leurs caractéristiques de dureté, de résistance aux métaux fondus entre autres leur ouvrant des applications dans des domaines divers : chimie, métallurgie et nucléaire (R46) (R52) (R103). Pour ce dernier domaine, la forte section de capture de neutrons de l'isotope de masse 10 du bore naturel (bore 10 : 19,82%, bore 11 : 80,18%) en fait l'un des matériaux les plus utilisés comme élément neutrophage dans les réacteurs nucléaires : poison consommable, matériau de contrôle et de protection ; il est employé sous forme d'alliages, de dispersion ou de céramique (R47).

Le sous oxyde de bore et le carbure de bore sont de plus, des composés de grande dureté (R81) (R25) (R30) leur permettant de nombreuses applications dans les industries mécaniques, les abrasifs, les outils de coupe, les filières etc..

Cependant la production de pièces en bore pur de densité élevée pose un problème qui n'avait pas été résolu auparavant. Notre étude a surtout porté sur la préparation d'échantillons massifs de bore et de sous oxyde de bore, par frittage sous charge. Or il s'est avéré que cette technique permet certes de préparer des échantillons de densité élevée, mais elle est susceptible de nous donner de nombreux renseignements sur les produits eux mêmes. Nous avons donc été conduit à nous poser un certain nombre de problèmes tant sur le frittage sous charge et sa cinétique que sur les techniques de mesure des phénomènes et des nouveaux moyens de traitement informatique graphique de données. Ces dernières techniques sont, elles, susceptibles d'utilisations tout à fait générales et reposent finalement le problème de l'acte de recherche dans la mesure où elles déplacent le moment où l'approche théorique contraint à faire le tri entre les phénomènes compris, c'est à dire l'information, et ceux que l'on n'explique pas : le bruit.

02-Le polymorphisme du bore.

Dans les années 1960 on considérait cinq structures pour le bore : deux phases rhomboédriques (alpha et bêta), deux phases tétraogonales (I et II) et une phase amorphe. Actuellement il est admis que les seules phases cristallisées susceptibles d'être, de façon certaine, du bore pur sont les phases rhomboédriques. Et dans la suite de notre exposé nous utiliserons largement les termes bore alpha et bore bêta sans préciser bore rhomboédrique. La phase tétraogonale alpha (ou I) est maintenant considérée comme un borure ($B_{48}B_2M_2$ par exemple avec $M = C, N \dots$), le problème restant en suspens pour le bore tétraogonal bêta (ou II).

La structure des borures riches en bore, binaires ($MB_4, MB_6, MB_7, MB_{10}, MB_{12} \dots$) ou ternaires (comme par exemple $B_{48}B_2C_2, AlB_{12}C_4 \dots$) est très souvent apparentée aux phases de bore citées plus haut (rhomboédriques alpha et bêta, tétraogonales I et II) (R404). Notre étude se limitera aux composés de la famille du bore alpha c'est-à-dire ceux dont la structure est voisine de celle du bore alpha. Ces composés binaires n'ont pas tous, jusqu'à présent, de formule stoechiométrique et de structure très bien établie (R296).

THEVENOT et CUEILLERON ont souligné les problèmes soulevés tant par la pureté que par l'analyse du bore et de ses composés réfractaires (R55). Le bore de MOISSAN (R312) obtenu par magnésiothermie de l'anhydride borique (B_2O_3),

procédé encore utilisé dans l'industrie, est de médiocre pureté : il titre 80 à 90 % de bore et contient des borures et des oxyborures de magnésium, et même du sous oxyde de bore (R317). Toute étude sur les phases de bore doit donc être précédée par la préparation de bore pur, même dans ce cas il semble difficile d'éliminer totalement la présence éventuelle d'impuretés qui pourraient jouer un rôle important sur la stabilité et l'existence de certaines phases.

Par ailleurs les paramètres de la préparation jouent un grand rôle sur la phase obtenue. Pour les préparations en phase vapeur, via principalement les halogénures, qui donnent la plus grande pureté (R176) les points importants sont :

- * la nature et le taux des impuretés (R397),
- * la nature du substrat (qui joue le plus souvent sur le facteur précédent),
- * la température du substrat,
- * et tous les facteurs cinétiques qui mettent en jeu le renouvellement de la phase gazeuse et les pressions partielles des réactants.

Ces facteurs sont trop nombreux pour qu'une étude puisse être exhaustive vis à vis des variations de ces différentes grandeurs qui sont souvent corrélées entre elles.

Les calculs de structure faits sur des monocristaux, obtenus en flux ou en phase vapeur, éclairent les problèmes sans s'appliquer intégralement aux poudres préparées par d'autres méthodes, tant du fait des difficultés d'analyses de ces échantillons que de l'existence de phases plus ou moins amorphes et désorganisées.

021-Les icosaèdres B_{12} et la construction des phases rhomboédriques.

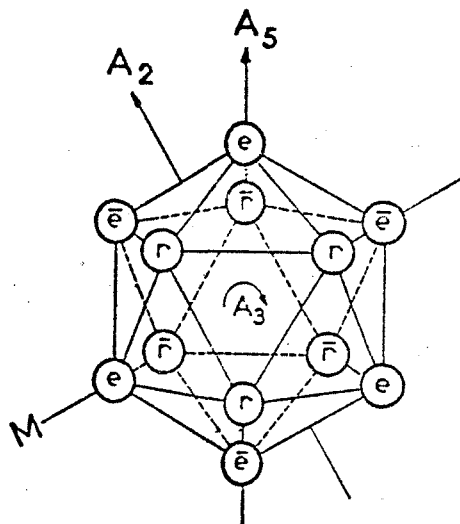


figure 0a1 : icosaèdre B_{12}

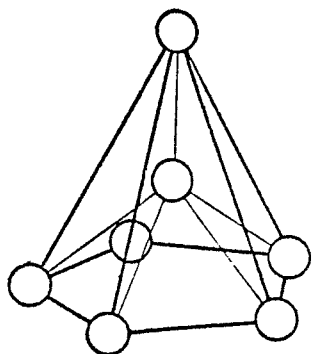


figure 0a2 : Polyèdre de coordination (R298).

Les phases rhomboédriques sont très apparentées, elles sont formées des mêmes motifs de base : des icosaèdres B_{12} (figure 0a1), de façon simple pour le bore rhomboédrique alpha pour lequel les icosaèdres sont placés aux sommets du rhomboèdre, ou plus complexe avec 84 atomes aux sommets du rhomboèdre pour le bore rhomboédrique bêta. Ces deux phases sont très apparentées, les paramètres de maille de la seconde phase étant double de ceux de la première (voir tableau 0A). L'icosaèdre est l'un des cinq polyèdres réguliers de PLATON ; avec ses 12 sommets reliés chacun à 5 voisins par des arêtes et ses 20 faces triangulaires équilatérales, l'icosaèdre possède un haut degré de symétrie (avec notamment des axes d'ordre 2, 3, 5).

Les travaux théoriques sur les orbitales moléculaires de LONGUET-HIGGINS et ROBERT (R307) ont établi qu'il manque 2 électrons à la stabilité des " B_{12} ". Ces électrons peuvent être fournis soit par des atomes de bore extérieurs (dans le cas du bore beta) soit par les atomes étrangers (dans le cas des borures, et de la phase tétragonale I). Dans cette structure icosaédrique chaque bore est lié à l'intérieur de l'icosaèdre à ses cinq voisins, une liaison reste libre ; orientée vers l'extérieur cette liaison se trouve dans le cas idéal, perpendiculaire au plan des cinq atomes de bore voisins, c'est-à-dire dans l'axe d'ordre 5 (figure 0a2). Mais ceci est une structure idéale, tous les éléments de symétrie de l'icosaèdre ne peuvent être utilisés dans les arrangements cristallographiques, principalement la symétrie d'ordre cinq. Les phases se construiront donc sur la base d'un compromis : à l'intérieur du B_{12} les

différents atomes vont jouer des rôles différents et les liaisons ne seront pas toutes exactement de la même nature et donc de la même longueur, elles varient de 1,73 à 1,79 Å (R189) pour le bore alpha. La variation de longueur est plus importante pour le sous oxyde que pour le carbure de bore (R33). De même les liaisons intericosédriques vont s'écarter de cette idéalité géométrique en prenant une direction légèrement différente, ou même une nature totalement différente, comme les liaisons delta du bore alpha (figure 0c), cela se faisant vraisemblablement au détriment de la stabilité, (R300).

Certains auteurs comme HOARD & HUGUES (R302) accordent une grande importance à ces deux règles : déficit électronique des B_{12} et direction des liaisons. A l'opposé les travaux de MATKOVICH (R309) (R310) et ECONOMY (R296) prennent, dans leurs études, une grande liberté vis à vis de ces règles. Ils considèrent les B_{12} comme des entités de rayon 5,1 Å dont il faudrait avant tout étudier les empilements, la taille des lacunes et donc les possibilité d'insertion d'atomes étrangers de taille bien plus petite (B, O, N, C ..), cela les a conduit, par exemple, à parler de composés "interstitiels" du bore alpha (R296) et à donner les paramètres de la maille d'empilements de B_{12} (tableau 0A). Cette approche et cette terminologie contestée (R302) a l'intérêt de faciliter, d'une part la représentation et, d'autre part l'étude de nouvelles phases.

La règle du déficit électronique des B_{12} et la possibilité du transfert effectif de 2 électrons apparaissent aujourd'hui dépassées, grâce aux moyens modernes de calcul et aux modèles fondés notamment sur la théorie des bandes (R318), on s'oriente maintenant vers la possibilité du transfert de moins de deux électrons, dans le cas par exemple de composés interstitiels du type MB_2 et MB_6 . L'instabilité du bore alpha, par rapport au carbure de bore, tendrait à donner plus d'importance au facteur géométrique qu'au déficit électronique, du fait de l'existence des liaisons delta (R302) électroniquement stables. La présence d'atomes étrangers, Si, C, N et à fortiori B (bore alpha), semble expliquer la stabilité de certaines phases en limitant la déformation des B_{12} , avec des liaisons du type d'un pseudo ordre 5, NASLAIN (R335). Mais le sodium ne semble pas jouer ce rôle dans Na_xBB_{14} .

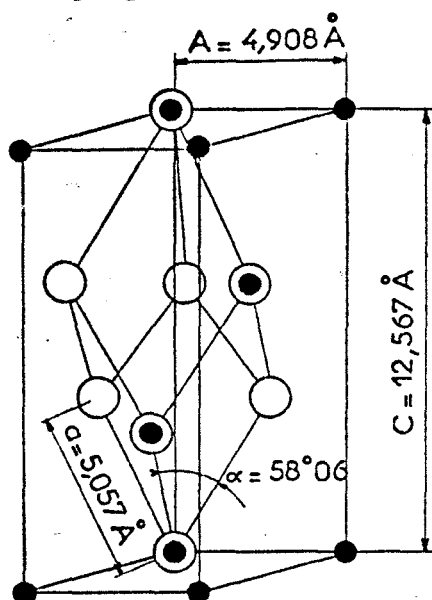
En fait les trois approches citées se complètent.

022-Structure et synthèse des phases de bore

0221-Phase rhomboédrique bêta

A côté de la phase amorphe c'est la phase rhomboédrique bêta qui fut la première connue, c'est la plus stable (vraisemblablement la seule pour toutes les températures) et donc la plus facile à obtenir. Par contre, la détermination de sa structure a été laborieuse (R303). La maille comporte un motif de 84 atomes implantés aux sommets d'un rhomboèdre, au sein duquel d'autres atomes de bore s'insèrent pour avoir finalement 105 atomes par maille. Cette structure présente des lacunes dans lesquelles de nombreuses impuretés peuvent se placer : jusqu'à 3,6 at.% de cuivre ou 4,3 at.% de manganèse (R365) par exemple. La

substitution des atomes de bore est aussi possible, jusqu'à 1% par le silicium pour lequel la teneur limite totale est de 5,6% (R417).



0222-Phase rhomboédrique alpha

C'est en 1958 que MAC CARTY et ses collaborateurs ont mis en évidence la phase rhomboédrique alpha (R188). Obtenue par la dissociation de BI_3 sur un fil de tantale, sa structure est plus simple (maille de 12 atomes) mais sa stabilité est faible, elle est instable au dessus de 1200°C, se transformant irréversiblement en bore bêta selon ces auteurs au dessus de 1500°C. La

maille rhomboédrique
maille hexagonale

Figure 0b : Maille élémentaire du bore alpha (R175).

synthèse de cette phase alpha est très délicate, les paramètres physiques et la nature du substrat ont une grande importance (R187).

Le bore alpha est constitué d'icosaèdres à peu près réguliers, centrés aux sommets d'un rhomboèdre et insérés dans une maille hexagonale (figure 0b). Cette maille rhomboédrique de 12 atomes a un angle de 58° elle est donc proche du cubique faces centrées pour lequel l'angle serait de 60° . Dans cette structure la moitié (6) des liaisons intericosaédriques sont covalentes classiques, l'autre moitié sont des liaisons delta (à 3 centres) plus faibles (figure 0c). Ces dernières liaisons ont une faible densité électronique du fait de leur longueur $2,03\text{\AA}$ contre $1,76\text{\AA}$ pour le bore bêta (R189), et des deux électrons mis en commun par trois atomes (R302), ce qui explique, selon DECKER & KASPER (R189), la fragilité de cette structure. Pour les mêmes raisons sa réactivité est supérieure à celle du bore bêta de même granulométrie, par exemple avec le potassium (R360), bien que nous pensions que le changement de phase lui même entraîne une forte réactivité voir (§2243). Sa structure électronique particulière pourrait expliquer ses propriétés catalytiques (R393).

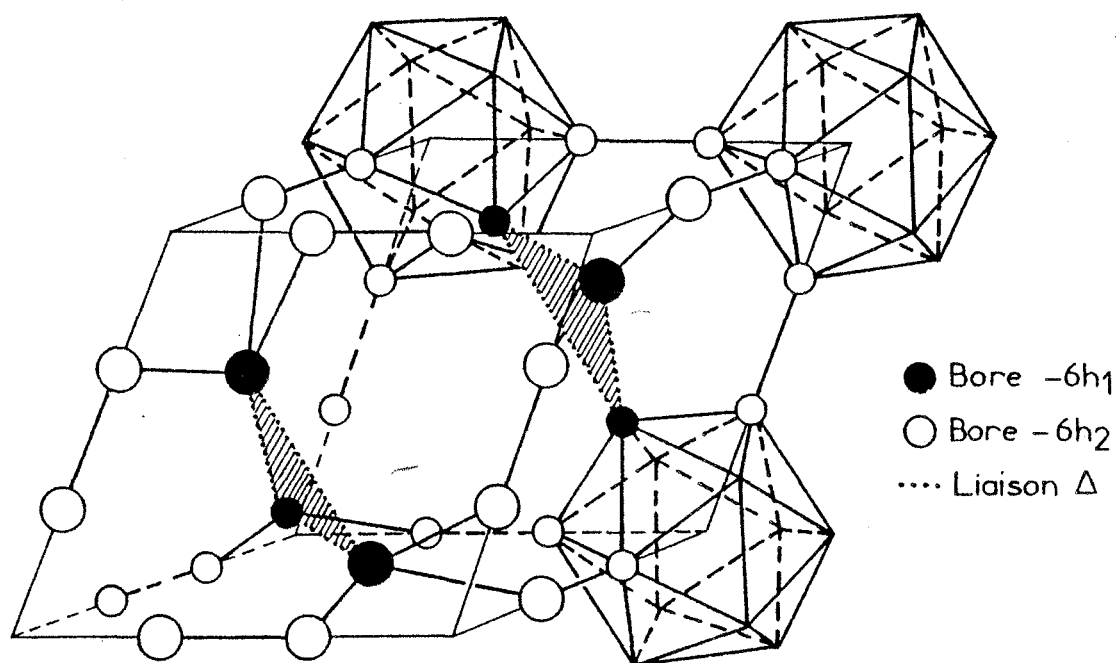


Figure 0c : Structure du bore rhomboédrique alpha montrant les liaisons delta.

0223-Phase amorphe

Le bore amorphe pose un certain nombre de problèmes non résolus. Il est en général très finement divisé, malgré sa mauvaise pureté il est très utilisé pour les synthèses du fait de sa grande réactivité. Il se cristallise en bore bêta vers 1400°C . Son spectre de diffraction X se présente sous la forme de halos à $4,4$, $2,5$, $1,7$ et $1,4\text{\AA}$ (R398) (R191). Différentes hypothèses semblent s'opposer, ou bien il s'agirait d'empilements désordonnés d'icosaèdres B_{12} (R369) ou de grains de bore rhomboédrique alpha de taille très faible de l'ordre de 30\AA expliquant l'élargissement du spectre X (R368), un début d'organisation de cette phase alpha (R416), ou même bêta (R398); mais ces hypothèses ont fait l'objet d'une controverse (R370) (R371). Il semble le plus probable que le bore amorphe soit constitué d'icosaèdres B_{12} n'ayant pas pu s'organiser en phase rhomboédrique alpha ou bêta (R415).

0224-Phases tétraogonales

La phase dite tétraogonale I apparaît aujourd'hui notamment après les travaux de AMBERGER & PLOOG (R291) comme une famille de borures d'une forme particulière $B_{48}B_2$ c'est à dire $(B_{12})_4B_2$. PLOOG (R323) a noté la présence de carbone ou d'azote au sein du réseau et il pense être en présence d'une série

de composés de type $B_{48}B_2C_2$ et $B_{48}B_2N_2$. Cette interprétation est en accord avec les travaux de KUNZMANN (R94) qui signale la présence de carbone et d'aluminium (!!), mais l'absence d'azote, contrairement aux travaux de AMBERGER & PLOOG (R291). Une telle incertitude sur la véritable nature de ces composés n'est possible que parce que la chimie et surtout l'analyse du bore est, comme nous l'avons dit au dessus, difficile, d'autant que les différentes hypothèses pourraient être vraies simultanément.

La phase tétragonale II serait plus vraisemblablement du bore pur avec une structure très voisine de AlB_{12} (R364) (R186), à même température de dépôt elle semble moins bien s'accomoder de la présence d'impuretés que le bore bêta (R397).

En règle générale les auteurs surestiment la pureté de leurs échantillons, d'où des divergences notables pour certaines propriétés physiques, électriques principalement. NASLAIN a fait (R176) (R186) des revues très complètes des synthèses du bore.

03-Les composés de la famille du bore alpha.

Bien que la synthèse de certains siliciures et carbures de bore, par MOISSAN, date de la fin du siècle dernier (R314) (R315), la nature, la structure et la formule précise de ces composés sont encore mal connues.

031-La structure de base.

La structure du carbure de bore fut la première étudiée, avant même les phases de bore pur, cela s'explique tant par la facilité d'obtention de ce composé, que par la richesse de ses utilisations. Les études de CLARK & HOARD en 1943 (R293) et de GLASER & Coll. (R299) complétées par les interprétations théoriques de LONGUET-HIGGINS & ROBERTS (R307) ont conduit à considérer un composé du type $B_{12}C_3$ de structure rhomboédrique. La découverte du bore alpha par la suite en 1958 (R188) avec sa structure proche de celle du carbure de bore, a ouvert la voie au concept de composés interstitiels du bore alpha (R296).

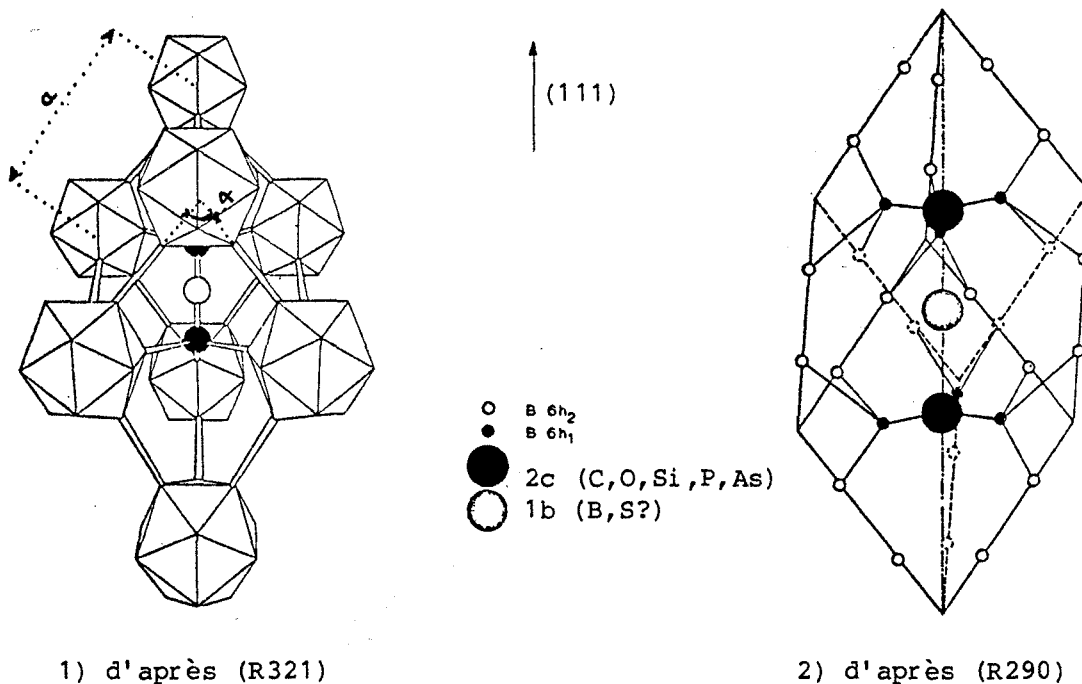


Figure 0d : Structure type du carbure de bore.

Tous les composés ont a priori trois formulations possibles $B_{12}Y_2$ $B_{12}X$ ou $B_{12}Y_2X$, les atomes X et Y étant placés sur la diagonale principale du rhomboèdre, l'atome X (B, S) sur le site 1b et Y (C, O, Si, P, Al) sur les sites 2c (figure 0d). A cette structure générale des corrections et des nuances

sont venues s'ajouter au fil des travaux, elles concernent en général le carbure de bore qui semble occuper une place à part dans cette famille, mais aussi des défauts d'occupation de ces sites et la possibilité de deux sites interstitiels au dessus et en dessous de la chaîne centrale (R302). La remise en cause de $B_{12}S$ fait que le site 1b ne semble pouvoir être occupé que par du bore et pour le carbure de bore seulement.

032-Le carbure de bore.

Le carbure de bore n'intéresse pas directement notre travail, mais les difficultés rencontrées dans son étude peuvent utilement éclairer notre raisonnement pour les composés suivants de la famille du bore alpha.

Dans la première structure du carbure de bore, les icosaèdres B_{12} ont été centrés sur les sommets d'un rhomboèdre dont la diagonale principale (ou axe III) est occupée par une chaîne de 3 carbones (figure 0d). Bien que des corrections aient été apportées, les auteurs diffèrent sur la forme stable exacte du carbure de bore. Aucun des diagrammes liquide-solide du système bore-carbone (au-delà de $2200^{\circ}C$) ne coïncide (R325) (R297) (R308) (R54). Le composé $B_{13}C_2$ c'est à dire $B_{12}CBC$ paraît être le composé le plus stable. Les atomes de carbone supplémentaires (pour arriver à la composition B_4C c'est-à-dire $B_{12}C_3$) sont supposés entrer en position interstitielle dans le réseau (R289) (R321) (R322) donnant la forme $(B_{12}CBC)C$, ou en substitution (R106) donnant $(B_{11}C)CBC$. Les travaux de spectrométrie infrarouge de BECHER & THEVENOT (R106) ont montré l'absence de la chaîne C-C-C, et la présence d'une chaîne C-B-C sur la diagonale du rhomboèdre contrairement à ce qui a été longtemps cru.

Des travaux récents de BOUCHACOURT (R238) (R239) (R243) ont établi de façon précise l'intervalle d'existence de la phase carbure entre 8,7 et 20 % atomiques de carbone, c'est à dire des composés $B_{10,5}C$ à B_4C . Cette étude repose sur des techniques rigoureuses d'analyse, impossibles à mettre en oeuvre sur des monocristaux. La variation en fonction de la teneur en carbone de la plupart des propriétés physiques étudiées par cet auteur : paramètres de maille, conductivité et résistivité électriques, pouvoir thermoélectrique, diffusivité et conductivité thermiques, subissent une discontinuité autour de $B_{13}C_2$ (13,3% de C).

		hexagonal			rhomboédrique			d_{th}^a	réf.
		a_h	c_h	c/a	a_r	α°	volume		
icosaèdres $1/4CCP_r$		5,1	12,5	2,45	5,1	60	93,86	(2,29)	(R310)
bore rhomb. alpha		4,908	12,567	2,56	5,057	58,06	87,388	2,46	(R189)
sous oxyde $B_{12}O_2$		5,37	12,31	2,30	5,14	62,94	102,47	2,62	(R309)
carbure de bore ^b	B_4C	5,607	12,095	2,16	5,170	65,669	109,77	2,507	(R239)
	$B_{13}C_2$	5,625	12,186	2,17	5,201	65,476	111,3	2,491	(R239)
	$B_{14}C_{1,3}$	5,651	12,196	2,16	5,213	65,646	112,43	2,467	(R239)
sous phosphore $B_{12}P_2$		5,984	11,850	1,98	5,248	69,52	122,49	2,598	(R309)
sous arsénure $B_{12}As_2$		6,142	11,892	1,94	5,319	70,54	129,5	3,584	(R309)
siliciure B_4Si		6,330	12,736	2,02	5,602	68,805	147,32	2,412	(R309)
sous sulfure ^c " $B_{12}S$ "		5,80	11,90	2,05	5,19	67,92	115,56	2,324	(R309)
bore rhomb. bêta		10,927	23,71		10,112	65,404	817,23		(R74)

^a il s'agit de la densité théorique calculée pour la phase stoechiométrique.

^b il s'agit respectivement de $B_{11}C(CBC)$, $B_{13,19}C_{2,03}$ et $B_{13,99}C_{1,32}$

^c L'existence du sous sulfure ne semble pas vraiment établie.

Tableau 0A : Comparaison des dimensions de la maille du bore bêta et des composés "interstitiels" du bore alpha.

BOUCHACOURT est conduit à envisager deux modèles différents de solution solide de part et d'autre de cette valeur, ses résultats sont étayés par des études de spectrométries IR et RMN. Le composé $B_{13}C_2$ aurait la structure $B_{12}CBC$. Dans le domaine 13,3 à 20 at.% de carbone, il propose la substitution partielle d'un atome de bore dans les icosaèdres par un atome de carbone et au centre de la chaîne CBC. Dans le domaine 8,8 à 13,3 % de carbone des atomes de bore viendraient se substituer au carbone dans la chaîne CBC. A ces substitutions viendraient s'ajouter des insertions d'atomes jusqu'à 0,33 atomes de bore par maille pour le composé riche en bore.

Cette structure explique la diversité des formules rencontrées dans la littérature pour le carbure de bore. Mais le même problème se pose pour les autres composés interstitiels du bore rhomboédrique alpha qui semblent avoir des limites de phases assez mal définies, les auteurs les citent sous des formes diverses : B_6O , $B_{12}O_2$, B_7O pour le sous oxyde, B_3Si , B_4Si pour le siliciure de bore, $B_{13}P_2$, $B_{12}P_2$ (B_6P) et même $B_{12}(P_{1,36}-B_{0,64})$ pour le sous phosphure de bore. Ces formulations tiennent souvent plus d'un certain formalisme structural plutôt que d'une analyse précise de ces composés (R292).

033-Le sous oxyde de bore.

La première indexation du sous oxyde par PASTERNAK (R317) a été faite dans un réseau orthorhombique, donnant à partir d'une formule dosée chimiquement de $B_{6,6}O$ la formulation B_7O (tableau 2G). Sur la base de la connaissance du bore alpha et du carbure de bore LA PLACA a réindexé les données de PASTERNAK (R392) conduisant à la formule $B_{13}O_2$ ce qui donnait une densité théorique de 2,8 plus proche de la valeur alors observée de 2,64. Cette formule a été acceptée dans un premier temps (R309), puis rejetée par RIZZO (R30) qui a donné la formule actuellement admise de $B_{12}O_2$ ou la formule équivalente de B_6O (figure 0e). HOARD et HUGES (R302), sur la base d'une part de la distance des atomes d'oxygène ($1,8\text{\AA}$), pour un rayon covalent de $0,74\text{\AA}$, et du calcul d'orbitales de LONGUET-HIGGINS, d'autre part, qui donne une meilleure stabilité pour $B_{12}^{--}O_2^{++}$, rejettent la possibilité de liaison entre ces atomes. La plupart des auteurs donnent une stoechiométrie bien définie sans variation des paramètres de maille. Néanmoins BILLS et LEWIS (R31) proposent un modèle de solution solide : substitution de l'oxygène par le bore du coté riche en bore, et oxygène interstitiel du coté riche en oxygène. Mais ils donnent peu de détails sur les analyses.

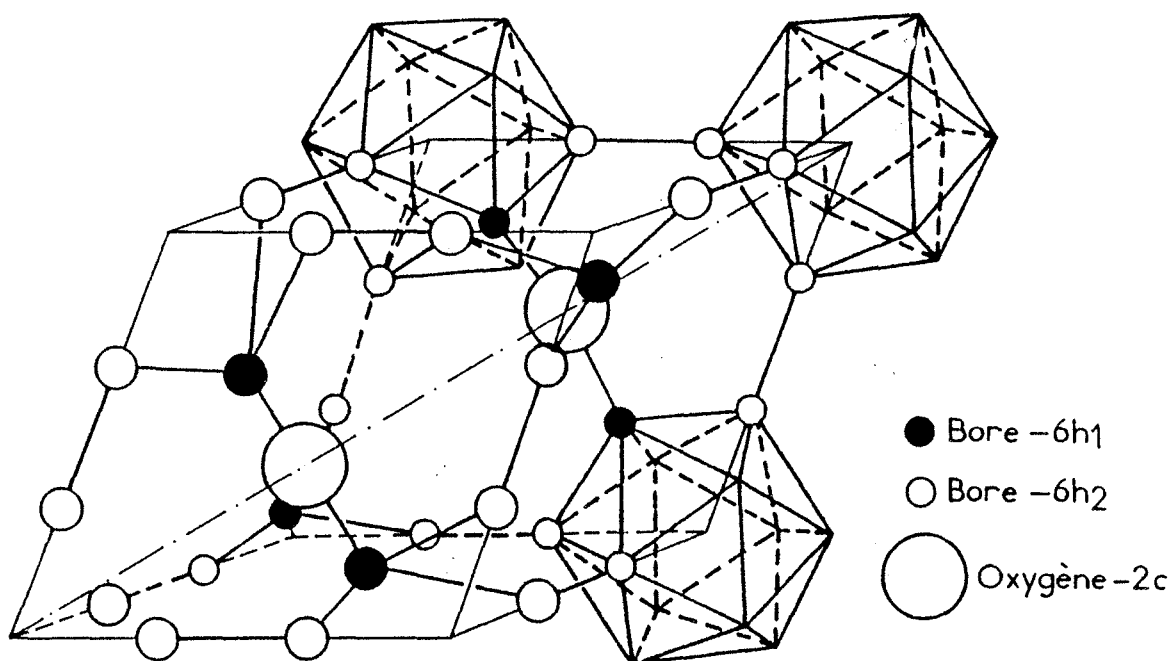


Figure 0e : Structure du sous oxyde de bore : $B_{12}O_2$.

034-Les sous phosphures et sous arséniures de bore " $B_{12}P_2$ " et " $B_{12}As_2$ ".

Ces deux composés sont en général étudiés ensemble du fait de nombreux points communs. Ils ont une structure identique au sous oxyde mais contrairement à ce dernier les atomes interstitiels sont liés entre eux, par une liaison de 2,08 Å pour P-P, pour un rayon covalent de 1,1 Å.

$B_{12}P_2$ et $B_{12}As_2$ de structure très voisines ont été obtenus vers les années 1960 par différentes équipes (R339) (R340) (R341) (R342), voir tableau 2K et 2L.

0341-Le sous phosphure de bore.

La première formulation avancée par MATKOVICH à partir de dosages chimiques était de $B_{13}P_2$ c'est à dire $B_{12}PBP$ (R341). ECONOMY (R296) pense que les deux formulations sont possibles selon le type de synthèse mis en jeu et sa durée. $B_{13}P_2$ serait formé lors de la lente décomposition de BP (plusieurs jours) alors que $B_{12}P_2$ se formerait à partir des éléments en quelques minutes. Des études sur monocristaux par LA PLACA (R392) et ELISEEV (R343) ont montré l'absence de bore au milieu de la chaîne centrale. BURMEISTER (R411) a montré sur des monocristaux que l'analyse (32,4 % en poids de phosphore) et la densité trouvée correspondaient mieux à $B_{12}P_2$. Des dépôts en phase vapeur de PLOOG (R413) lui ont permis de préparer des composés allant de $B_{48}P$ à B_9P , auxquels il attribue la structure suivante, les sites 2c seraient occupés par des atomes de phosphore ou de bore, ainsi que partiellement le site central 1b et les deux positions interstitielles, cette structure semble abandonnée depuis notamment les travaux d'AMBERGER et RAUH (R292). Ces auteurs ont préparé le sous phosphure en réduisant BBr_3 par l'hydrogène en présence de PBr_3 . Ils ont montré que, la distance P-P sur la diagonale étant seulement de 2,2 Å, il n'y a pas de place pour un atome mais seulement une liaison. Le grand écart entre les valeurs de densités, théorique et constatée, les a conduits à proposer un désordre dans la structure, une substitution partielle du phosphore (ou de l'arsenic) par des atomes de bore, substitution plus importante dans le cas du phosphure que de l'arséniure. Nous verrons §26 les éclaircissements apportés par les calculs d'attribution du spectre IR de ces phases par BECHER.

0342-Le sous arséniure de bore.

Les conclusions pour le sous arséniure de bore sont à peu près identiques à celles du sous phosphure, bien que la variation des teneurs possibles semble moins grande (voir tableau 2L).

035-Le siliciure de bore.

Un siliciure de bore rhomboédrique appartient aussi à la même famille structurale. BOUCHACOURT a préparé des monocristaux de $SiB_{2,8-4}$ en flux dans un bain de cuivre (R420).

036-Les composés hypothétiques.

Deux composés ont été proposés comme faisant partie de cette famille. Le sulfure de bore $B_{12}S$ et le sous nitrure de bore $B_{12}N_2$ dont LA PLACA souhaitait dès 1961 l'existence (R392). Le premier rapporté par MATKOVICH (R309) place l'atome de soufre au centre de la maille, seul composé dans ce cas, sur la base du rapport c/a de la maille, l'hypothèse a été ensuite avancée que le soufre pourrait se placer partiellement sur les sites 2c (R296), mais ce composé n'a pas été préparé par d'autres auteurs. L'existence du sous nitrure de bore est plus vraisemblable, elle a été rapportée par CONDON (R391) sur des échantillons contenant 1% maximum d'oxygène (5,5% de $B_{12}O_2$), son spectre de diffraction X serait voisin de celui du sous oxyde (R391).

CHAPITRE I

CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS EN POUDRE

1-Caractérisation des échantillons en poudre.

11- Caractérisation des poudres

111-Granulométrie des poudres.

Nous avons mesuré la granulométrie des poudres préparées et utilisées avec un granulomètre à laser : MALVERN 2200 PARTICLE SIZER qui donne des valeurs de granulométrie au dessus du micron. Sans attendre une valeur absolue on pourra comparer les poudres entre elles.

112-Surface spécifique BET.

La surface spécifique est calculée selon la méthode B.E.T. à partir des courbes d'adsorption de l'azote sur un appareil MICROMETRICS de type 2100D.

113-Mesures de densité.

1131-Densité des poudres.

Nous avons opéré avec des pycnomètres et du toluène. Les pycnomètres avaient 3 ou 5 ml, malheureusement les poudres étaient souvent disponibles en faible quantité ce qui dégradait la précision des calculs, comme le prouve le calcul d'erreur ci après.

soient : P : le poids du pycnomètre vide
W₁ : le poids du pycnomètre plein de toluène
W : le poids du pycnomètre rempli du produit seul
W₂ : le poids du pycnomètre rempli du produit et du toluène
D_t : la masse volumique du toluène

la densité du produit D (masse volumique) est donnée par la formule suivante :

$$D = \frac{W-P}{(W_1-P)-(W_2-W)} \cdot D_t = \frac{m}{v} \cdot D_t = \frac{\text{masse échant.}}{\text{volume échant.}} = \frac{(m \text{ échant.})(\text{masse volum. toluène})}{\text{volume toluène déplacé}}$$

la dérivée logarithmique de la densité vaut :

$$\frac{dD}{D} = \frac{d(W-P)}{(W-P)} - \frac{d((W_1-P)-(W_2-W))}{(W_1-P)-(W_2-W)} + \frac{dD_t}{D_t} = \frac{dW}{(W-P)} - \frac{dP}{(W-P)} - \frac{dW_1}{v} + \frac{dP}{v} + \frac{dW_2}{v} - \frac{dW}{v} + \frac{dD_t}{D_t}$$

$$\text{c'est à dire : } \frac{dD}{D} = dW \frac{v-(W-P)}{(W-P)v} + dP \frac{(W-P)-v}{(W-P)v} - \frac{dW_1}{v} + \frac{dW_2}{v} + \frac{dD_t}{D_t}$$

pour faire une simulation sur les valeurs de m la masse en grammes de produit utilisé et calculer l'influence de ce paramètre sur l'incertitude absolue nous prendrons les valeurs suivantes pour les paramètres :

P = 8,7g	dP = 2.10 ⁻³ g	densité D = 2,5
W ₁ = 8,7g + 0,867g/ml . 5ml	dW ₁ = 5.10 ⁻⁴ g	
W = 8,7g + m	dW = 2.10 ⁻³ g	
W ₂ = 8,7g + m + 0,867g/ml . (5ml-m/2,5g/ml)	dW ₂ = 5.10 ⁻⁴ g	

nous avons considéré que les mesures mettant en jeu le toluène ont une plus mauvaise précision, du fait de l'évaporation de celui ci et du facteur température, dD_t est négligé.

considérant : $W-P = m$ et $v = 8,7+0,867.5 - 8,7 - 8,7-m-0,867.(5-m/2,5) + 8,7+m$

c'est à dire : $v = m . 0,867 / 2,5 = 0,3468.m$ nous obtenons :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{2.10^{-3}.0,6532 + 2.10^{-3}.0,6532 + 5.10^{-4} + 5.10^{-4}}{0,3468.m} = \frac{10^{-2}}{m}$$

ce qui fait une erreur supérieure à 10% pour une masse inférieure à 100mg.

1132-Densité des comprimés à chaud.

Nous avons utilisé une méthode de poussée dans l'eau apparentée à la norme NF A 95-313 (R390). Cette méthode directe n'est possible que pour des échantillons à porosité fermée. Si la porosité est ouverte on remarque la dérive du poids mesuré pendant l'absorption de l'eau. Il convient alors de fermer la porosité avec par exemple un vernis.

Nous avons suspendu l'échantillon massif avec un fil de platine très fin 0,15 mm, sur lequel la poussée d'Archimède est négligeable compte tenu de la longueur immergée (50mm) et du calcul d'erreur ci après. Comme au dessus nous donnons aux grandeurs des valeurs arbitraires permettant de chiffrer le calcul d'erreur et d'incertitude. Soient :

v : le volume de l'échantillon
 D : la masse volumique de l'échantillon = 2,5
 m_1 : le poids de l'échantillon dans l'air = $v.2,5$
 m_2 : le poids de l'échantillon dans l'eau = $v.1,5$
 m_p : la poussée sur le fil de platine immergé = 10^{-3} g
 l : la masse volumique de l'eau voisine de 1 g/cm³
 a : la masse volumique de l'air = $1,3.10^{-3}$ g/cm³

$$D = \frac{m_1}{m_1 - (m_2 - m_p)} . (1 - a) + a \quad \text{compte tenu que } a \text{ et } m_p \text{ sont petits il vient :}$$

$$D = \frac{m_1}{m_1 - m_2} . 1 . (1 + \frac{m_p}{m_1 - m_2}) - a \frac{m_2}{m_1 - m_2} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} . 1 + \frac{m_p . m_1}{(m_1 - m_2)^2} - a . \frac{m_2}{m_1 - m_2} = D_0 + E_s$$

les deux dernières expressions concernent l'erreur systématique E_s , le calcul d'incertitude doit porter sur la première D_0 :

$$\frac{dD}{D} = \frac{dm_1}{m_1} - \frac{d(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_2)} + \frac{dl}{1} = -dm_1 . \frac{m_2}{m_1 . (m_1 - m_2)} + \frac{dm_2}{(m_1 - m_2)} + \frac{dl}{1}$$

pour l'incertitude nous prendrons les valeurs suivantes :

$$dm_1 = 2.10^{-4} \text{ g}, dm_2 = 5.10^{-4} \text{ g}, dl = 2.10^{-4}$$

compte tenu d'une erreur de 1°C sur la température de l'eau, il vient alors :

$$\frac{\Delta D}{D} = 2.10^{-4} . \frac{1,5.v}{v.2,1} + \frac{5.10^{-4}}{v.1} + 2.10^{-4} = \frac{8.10^{-4}}{v} + 2.10^{-4}$$

l'erreur systématique est de :

$$E_s = \frac{10^{-3}.v.2,5}{v.1} - 1,3.10^{-3} . \frac{v.1,5}{v.1} = 2,5.10^{-3} - 2.10^{-3} = 5.10^{-4}$$

les erreurs se compensant partiellement pour des échantillons de plus de 1cm³ nous avons une incertitude de 2.10^{-3} c'est à dire pour des densités de 2,50 nous donnons : $2,50 \pm 0,05$.

114-Broyage et attaque.

Nous avons procédé au broyage de certaines poudres soit pour améliorer les spectres d'absorption IR, soit pour des essais de compression à chaud. En règle générale la dureté des produits broyés entraîne une pollution importante

par le matériau du broyeur et des billes, même en utilisant du carbure de tungstène. Nous avons donc opéré dans un broyeur en acier dont la pollution peut être éliminée par attaque acide (HCl bouillant sous reflux).

Le sous oxyde de bore se broie mieux à sec que le bore comme le montre le tableau 4A. Cela est dû à une plus grande fragilité du premier (et une plus grande dureté) et d'autre part le bore a tendance à s'agglomérer et à couvrir les billes et la paroi bloquant ainsi tout broyage.

12-Diffraction X.

121-Matériel.

Dans un premier temps nous avons utilisé un diffractomètre "CGR THETA 60" muni d'une cathode en cuivre (raie $K\alpha_1$), et d'un monochromateur à cristal courbe. Pour les faibles quantités de poudre nous avons fait des clichés dans une chambre DEBYE SCHERRER de diamètre 115 mm avec des capillaires de 0,3 mm. Quand des quantités plus grandes de poudre étaient disponibles nous avons utilisé un compteur proportionnel.

Plus récemment et pour les échantillons comprimés à chaud nous avons utilisés deux autres types d'appareillage :

- * un diffractomètre "SIEMENS D500" équipé d'une cathode en cuivre et d'un monochromateur arrière (raie $K\alpha$) il est piloté par un ordinateur qui permet aussi de calculer l'angle de diffraction. Ce matériel peut recevoir une chambre haute température. Un résistor de tantale est alors contrôlé en température par un thermocouple de platine dont la soudure est au contact d'une feuille de platine. Pour nos produits le platine intervient chimiquement (cf. §2311). De ce fait nous avons été obligé d'interposer une feuille de tantale, qui ajoute au décalage, hors du plan de mesure, introduit par la dilatation du résistor ce qui n'a pas pu nous donner de résultats satisfaisants.

- * un diffractomètre réunissant un générateur et un goniomètre PHILIPS et un porte échantillon oscillant construit à l'Ecole de Mines, qui nous a permis, pour les échantillons comprimés à chaud et des poudres placées dans du collodion, des calculs de texture et de déconvolution des spectres (R424).

Les paramètres de maille calculés à partir des spectres de diffraction X, que nous retrouverons par la suite seront repérés par les lettres D C S P respectivement pour le CGR équipé de la chambre DEBYE SCHERRER (D), du goniomètre et du compteur proportionnel (C) et des diffractomètres SIEMENS (S) et PHILLIPS (P).

122-Indexations de référence.

	références	système	paramètres de maille		observations
bore alpha	ASTM 12-377 (R189)	hexagonal R3m	$a_h = 4,908$ $a_r = 5,057$	$c_h = 12,567$ $\alpha = 58,06^\circ$	
bore bêta	ASTM 11-618 (R74)	hexagonal R3m	$a_h = 10,927$ $a_r = 10,112$	$c_h = 23,71$ $\alpha = 65,404^\circ$	
sous oxyde $B_{12}O_2$	(R309)	hexagonal R3m	$a_h = 5,37$ $a_r = 5,14$	$c_h = 12,31$ $\alpha = 62,94^\circ$	ASTM 12-377 mal indexé
sous phosphore $B_{12}P_2$	ASTM 13-205 (R341)	hexagonal R3m	$a_h = 5,984$ $a_r = 5,248$	$c_h = 11,850$ $\alpha = 69,52^\circ$	
sous arsénure $B_{12}As_2$	(R343)	hexagonal R3m	$a_h = 6,126$ $a_r = 5,307$	$c_h = 11,8679$ $\alpha = 70,514^\circ$	

Tableau 1A : Références des indexations des différentes phases rencontrées.

Nous avons pris a priori les indexations données par les fiches ASTM éventuellement corrigées par des publications ultérieures, pour $B_{12}O_2$. Pour les phases tétraogonales nous nous sommes référés à la fiche ASTM 12-469, bore tétraogonal 1 (R72), et ASTM 11-617, bore tétraogonal 2. L'identification et surtout l'affinement des phases est souvent mal aisée du fait de leur complexité et de leur parenté qui entraîne des plans de diffractions communs.

Une revue des spectres des composés $B_{12}X_2$ a été faite par NOVAK (R33).

123-Calcul de texture (échantillons comprimés à chaud).

Un goniomètre permettant de faire tourner l'échantillon, développé à l'École de Mines permet de rechercher une éventuelle texture des échantillons comprimés à chaud. Alors que le nitrure de bore hexagonal de structure lamellaire est fortement texturé avec les lamelles perpendiculaires à la direction de pressage (R426) (R427), aucune texture n'a pu être mise en évidence sur le bore et le sous oxyde comprimés à chaud. On a constaté que pour les poudres de $B_{12}O_2$ (§622), il y avait une légère texturation lors du remplissage due à une orientation préférentielle des grains, rendant difficile les comparaisons d'intensité des pics de diffraction.

124-Déconvolution des clichés.

Des calculs de déconvolution ont pu être faits de façon à améliorer le calcul des surfaces et de l'angle des pics lors de recouvrements partiels. Par ailleurs la présence d'une phase amorphe a pu être mise en évidence sous forme de pics plus larges (voir §622) (R424).

125-Calcul des paramètres de maille.

Nous avons écrit, pour le calcul des paramètres, un programme qui ne donne pas des résultats identiques à ceux de la littérature quand les pics sont déplacés. Pour certaines comparaisons (Cf. §6222) nous avons recalculé les paramètres à partir des distances d données par les auteurs.

13-Spectrométrie infrarouge.

131-Matériel utilisé.

Nous avons utilisé un spectromètre PERKIN ELMER 457, permettant l'étude du spectre d'absorption infrarouge en transmission dans l'intervalle 4000-250 cm^{-1} . Certaines valeurs données dans l'étude avec BECHER ont été obtenues en faisant la moyenne de nos valeurs et de celles obtenues par cet auteur.

132-Méthode expérimentales.

La spectrométrie d'absorption IR du solide est très délicate, l'échantillon doit être préparé ou broyé en poudre très fine. Le manque de finesse des spectres trouvés chez la plupart des auteurs provient le plus souvent d'échantillons de poudre trop grossière ou mal cristallisée.

Dans le cas où la méthode de préparation ne donne pas une poudre de bonne qualité, nous avons opéré un broyage de plusieurs heures dans un broyeur à mouvement planétaire, en acier ou en carbure de tungstène. La poudre de l'échantillon est contaminée par le métal abrasé qui donne souvent des pics sur le spectre. Dans le cas d'un broyeur en acier ce dernier est dissous dans l'acide chlorhydrique. L'échantillon est ensuite séché sous vide primaire en présence de P_2O_5 . Pour les comprimés à chaud nous avons utilisé la poudre abrasée par la scie de tronçonnage, ce qui fait apparaître un pic vers 1385 cm^{-1} n'appartenant pas à la phase.

Dans tous les cas la poudre de l'échantillon est pastillée avec du KBr (ou CsI) dans la proportion de 1mg pour 250 ou 400mg. Ce que nous ne pouvons pas mesurer avec une précision suffisante pour des comparaisons quantitatives.

14-Méthodes d'analyse chimique.

141-Analyse stoechiométrique.

Les composés que nous étudions sont réfractaires et difficiles à mettre en solution. Leur attaque se fait au moyen de sels oxydants fondus ou d'acides oxydants à ébullition, ces différents milieux d'attaque ont fait l'objet d'une mise au point (R56). Les éléments sont ensuite dosés avec les méthodes chimiques classiques :

- * méthode potentiométrique de dosage de l'acide borique par la soude en présence de manitol.

- * par spectrométrie d'absorption atomique, comme pour le silicium (R327) (R55) (R39).

142-Analyse des impuretés.

Le dosage complet des impuretés fait appel à des méthodes variées (R55) (R63) (R105). La fluorescence X, utilisée souvent aux limites de détection, donne tout de même des résultats qualitatifs, comme pour le zinc.

Parmi les méthodes possibles d'analyse complète des impuretés du bore (R55), nous avons utilisé la spectrographie de masse à étincelles. Dans le tableau 6H nous donnons les teneurs réelles en impuretés principales compte tenu des coefficients de sensibilité (R64) (R105) (R63) (R181), et non la valeur brute souvent rencontrée dans la littérature (R74). L'erreur relative sur ces analyses est de 15 à 25% suivant la teneur et l'homogénéité de la répartition de chaque impureté (R105) (R63) (R181).

15-Méthodes d'analyse nucléaire.

Ces analyses ont été faites en collaboration avec P.BENABEN du Département Métallurgie Physique de l'École des Mines.

151-Introduction.

Certains composés binaires d'éléments légers sont difficiles à analyser par les méthodes classiques d'analyse (R55). Les réactions nucléaires induites par des particules chargées sont souvent utilisées avec succès pour la détermination de traces d'éléments légers. Même pour des niveaux de quelques ppm, et moins, l'analyse est expérimentalement possible grâce à la grande sensibilité de la méthode (R284).

Quand l'élément léger est un composant majeur, il n'y a bien sûr pas de problème de sensibilité, mais la précision est souvent limitée par des erreurs dans la méthode de calibration utilisée pour l'analyse par des particules chargées. La calibration par la méthode du "pouvoir d'arrêt moyen" (R116) a résolu ce problème avec une précision meilleure que 0,3%. La précision finale dépend principalement des données utilisées pour le pouvoir d'arrêt.

152-Principe de l'analyse.

1521-L'interaction rayonnement particules chargées et matière.

L'échantillon est bombardé avec un faisceau ionique (protons, particules alpha etc.) d'une énergie suffisante, en général de l'ordre d'une fraction de Mev à quelques Mev, de façon à induire des réactions nucléaires. Il y a deux possibilités, on mesure soit la radioactivité après irradiation, si elle existe, soit les particules émises pendant l'irradiation en opérant sous faisceau. Dans les deux cas le type de la radiation et/ou son énergie sont des réponses de l'élément à analyser. L'intensité de la radiation, ou des particules, mesurée peut être reliée à la concentration de l'élément. On utilise le plus souvent la spectrométrie gamma.

Il est aussi possible d'opérer l'analyse en utilisant la dispersion du rayonnement incident lui-même (R286) bien que cela ne fasse pas l'objet de la présente étude.

Certains points importants doivent être précisés :

* La réaction nucléaire est spécifique d'un seul isotope de l'élément, permettant une analyse isotopique. Mais à l'inverse puisque la concentration est calculée à partir des données d'un isotope, la composition isotopique de l'élément doit être connue.

* Puisque nous avons à faire à des phénomènes nucléaires nous pouvons mesurer la concentration totale quelque soit l'état chimique de l'élément. C'est dans certains cas un avantage important par rapport à d'autres techniques.

1522-Les réactions possibles.

Le tableau 1B donne certaines des réactions utilisées pour l'analyse des éléments légers. De nombreuses autres réactions tant pour les légers que pour les éléments moyens ou lourds sont aussi possibles avec d'autres isotopes ou d'autres éléments (R116).

isotope à analyser	réaction nucléaire	méthode d'analyse
^1H	$^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha\gamma) ^{12}\text{C}$	sous faisceau
^1H	$^1\text{H} (^7\text{Li}, n) ^7\text{Be}$	radioactivation
^{10}B	$^{10}\text{B} (\alpha, p\gamma) ^{13}\text{C}$	sous faisceau
^{10}B	$^{10}\text{B} (2\text{H}, n) ^{11}\text{C}$	radioactivation
^{12}C	$^{12}\text{C} (^1\text{H}, \gamma) ^{13}\text{N}$	sous faisceau
^{12}C	$^{12}\text{C} (2\text{H}, n) ^{13}\text{N}$	radioactivation
^{14}N	$^{14}\text{N} (^1\text{H}, ^1\text{H}\gamma) ^{14}\text{N}$	sous faisceau
^{14}N	* $^{14}\text{N} (2\text{H}, n) ^{15}\text{O}$	radioactivation
^{16}O	$^{16}\text{O} (3\text{H}, n\gamma) ^{18}\text{F}$	sous faisceau
^{16}O	$^{16}\text{O} (3\text{He}, ^1\text{H}) ^{18}\text{F}$	radioactivation

Tableau 1B : Exemples des réactions nucléaires possibles pour l'analyse des éléments légers.

1523-Le principe.

Les particules chargées interagissent fortement avec la matière : en pénétrant dans l'échantillon elles perdent leur énergie très rapidement jusqu'à même être complètement arrêtées. La relation profondeur de pénétration/énergie incidente est donnée par ailleurs (R116). Souvent on utilise des cibles épaisses, par épaisses on entend plus épaisses que la profondeur de pénétration des particules. Le rendement Y de la réaction nucléaire pour une cible épaisse est donné par l'équation (E 1.1) suivante :

$$Y = n \int_{E_i}^0 \frac{\sigma(E)}{S(E, X)} dE \quad (\text{E 1.1})$$

où Y est le rendement normalisé dans lequel l'intensité du rayonnement, les facteurs de saturation ou d'absorption n'apparaissent pas.

La sensibilité de l'analyse est proportionnelle à ce rendement, que ce soit la radioactivité totale après irradiation ou le signal mesuré pendant l'irradiation.

Dans l'équation précédente, en plus de la concentration n de l'élément considéré, deux autres paramètres importants apparaissent : $\sigma(E)$ la probabilité (section efficace) de la réaction nucléaire qui dépend de l'énergie (E_i est l'énergie incidente) ; $S(E,X)$ le pouvoir d'arrêt c'est à dire la perte en énergie spécifique des particules incidentes dans l'échantillon X (S dépend de l'énergie et de la composition de l'échantillon).

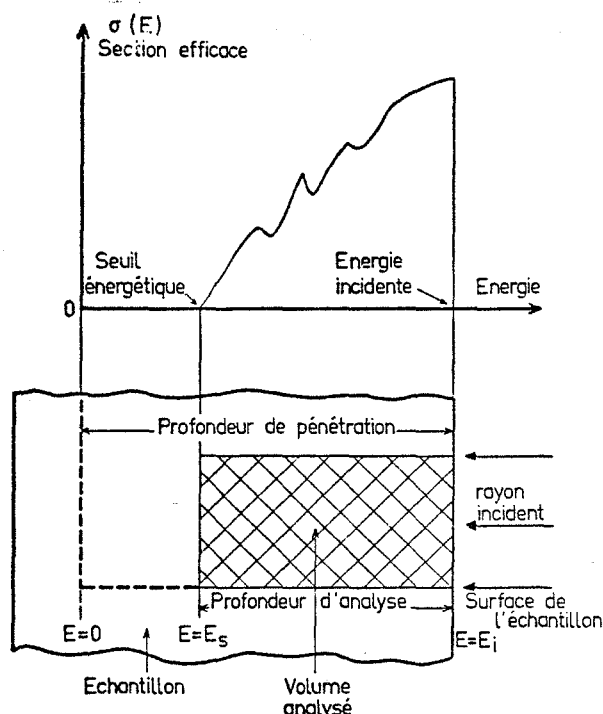


Figure 1a : Représentation montrant la réponse analytique non uniforme.

Du fait que l'énergie de la particule varie continuellement dans l'échantillon, la section efficace varie elle aussi, et pour une concentration n donnée le rendement pour une portion d'épaisseur dx varie avec la profondeur. La réponse pour un échantillon homogène n'est pas uniforme, particulièrement en cas de réactions dites "résonantes". La situation est donnée sur la figure 1a. On peut noter que pour E inférieur à un seuil critique d'énergie E_s aucune réaction nucléaire ne se produit : les particules pénètrent dans l'échantillon sans produire de signal pour l'analyse. Cette énergie seuil E_s varie pour chaque réaction nucléaire. Du fait de la réponse non uniforme du signal d'analyse, la concentration moyenne mesurée pour un échantillon hétérogène est incorrecte. Inversement, l'homogénéité d'un échantillon peut être mesurée en faisant varier l'énergie incidente et/ou en changeant la position du faisceau.

L'épaisseur analysée des échantillons est en général de l'ordre de quelques microns en analyse sous faisceau, jusqu'à des centaines de microns en radioactivation. Lors d'analyses à des profondeurs de quelques microns, les problèmes de surface sont très importants : même pour des échantillons homogènes il faut soigner la préparation et la propreté des surfaces polies. La surface doit être représentative du reste de l'échantillon, du fait que le signal d'analyse est souvent plus intense à la surface, là où l'énergie de la particule est la plus forte, qu'à l'intérieur de l'échantillon.

1524-L'étalonnage.

Deux méthodes d'étalonnage sont possibles soit en partant de tables de valeurs connues du pouvoir d'arrêt, ou par une méthode plus précise, la méthode de réaction double fondée sur le pouvoir d'arrêt moyen. Dans tous les cas l'utilisation d'un standard permet l'étalonnage (R116), on utilise la formule:

$$n_x = n_{ref} \cdot \frac{S(E_m, ref.)}{S(E_m, X)} \cdot \frac{Y_x}{Y_{ref}} \quad (E 1.2)$$

dans laquelle :

n_x est la concentration de l'élément considéré dans l'échantillon,
 n_{ref} est la concentration de l'élément dans la référence,
 $S(E_m, ref.)$ et $S(E_m, X)$ sont les pouvoirs d'arrêt à $E=E_m$ et
 Y_{ref} et Y_x sont les rendements expérimentaux pour respectivement la référence et l'échantillon.

L'équation (E 1.2) est fondamentalement précise à mieux que 0,3%, la seule source d'erreur systématique provenant des données prises pour le pouvoir d'arrêt.

Le pouvoir d'arrêt d'un composé est la somme pondérée des pouvoirs individuels. Par exemple pour B_4C : $S(B_4C) = 4S(B) + S(C)$. Pour déterminer la composition d'un composé binaire, n_x ne peut pas être calculé directement du fait que $S(E_m, X)$ est une fonction de la composition de l'échantillon impossible à être évaluée directement, une procédure itérative est alors utilisée.

Des valeurs sur la précision globale que l'on peut obtenir sont données tableau 1C, elles prennent en compte la précision intrinsèque de la méthode, les erreurs sur les pouvoirs d'arrêt et sur la détermination des rendements expérimentaux. Pour les borures on a utilisé une réaction du bore. Pour les oxydes, on a utilisé des réactions sur les métaux du fait que l'oxygène pur ne peut pas servir d'étalon.

phase	réf.	rendement	expérimental	calculé *	différence exp./calc.	réaction avec γ prompt, 3MeV
Al_2O_3	Al	$Y_{Al}/Y_{Al_2O_3}$	$2,062 \pm 0,02$	2,058	0,2 %	$^{27}Al(p,p'\gamma)^{27}Al$
TiO_2	Ti	Y_{Ti}/Y_{TiO_2}	$1,954 \pm 0,025$	1,932	1,1 %	$^{48}Ti(p,p'\gamma)^{48}Ti$
ZnO	Zn	Y_{Zn}/Y_{ZnO}	$1,385 \pm 0,02$	1,388	0,2 %	$^{68}Zn(p,\gamma)^{69}Ga$
Nb_2O_5	Nb	$Y_{Nb}/Y_{Nb_2O_5}$	$1,765 \pm 0,02$	1,777	0,7 %	$^{93}Nb(p,\gamma)^{94}Mo$
Ta_2O_5	Ta	$Y_{Ta}/Y_{Ta_2O_5}$	$1,593 \pm 0,03$	1,58	0,8 %	$^{181}Ta(p,p'\gamma)^{181}Ta$
TiB	B	Y_B / Y_{TiB}	$3,75 \pm 0,2$	3,73	0,5 %	$^{10}B(\alpha,p\gamma)^{13}C$
TiB_2	B	Y_B / Y_{TiB_2}	$2,35 \pm 0,1$	2,342	0,3 %	$^{10}B(\alpha,p\gamma)^{13}C$

Tableau 1C - Vérification de la composition de certaines phases réfractaires.

* En utilisant l'équation (E 1.2), et les données semi-empiriques de (R257) pour les métaux et (R288) pour le bore.

154-Analyse par activation de l'oxygène dans $B_{12}O_2$

Les mesures précédentes ont été opérées sous faisceau, dans le cas de l'activation la mesure est fondée sur la décroissance de l'activité du descendant radioactif de la réaction induite par le faisceau. Comme au-dessus c'est une méthode nucléaire qui ne nécessite ni dissolution, ni séparation chimique, tout en étant sélective et très précise sans être liée à l'état de liaison chimique de l'élément (R23).

1541-Partie expérimentale

la réaction utilisée est : $^{16}O(^3_1H, ^1_0n)^{18}F$ à 3 MeV. Les irradiations ont été effectuées au Centre de Recherches Nucléaires du Centre National de la Recherche Scientifique à STRASBOURG-CRONENBOURG, avec le VAN DE GRAAF de 3,5 MeV qui permet d'accélérer des tritons, le dispositif d'irradiation a été décrit précédemment (R255).

15411-Etalons

Nous avons utilisé de l'alumine Al_2O_3 frittée, de pureté supérieure à 99,9 % comme étalon pour le dosage de l'oxygène.

15412-Echantillons

Les échantillons préparés par compression à chaud (R35) (R34) se présentent sous la forme de pastilles dont une face, celle qui sera irradiée, a été polie et décapée.

Étalons et échantillons ont été irradiés pendant 1 minute avec un faisceau d'intensité 50 nA et les particules avaient une énergie de 3 MeV. Les irradiations ont été normalisées par la quantité de courant reçue par les échantillons et les étalons, mesurée au moyen d'une cage de Faraday.

Après irradiation, comme dans le cas des étalons à forte teneur en oxygène, les échantillons à analyser n'ont pas été décapés. En effet, nous avons calculé que l'erreur introduite par l'oxygène de surface était négligeable et inférieure à l'erreur introduite par le décapage.

15413-Mesure de radioactivité.

Les caractéristiques du matériel employé ont été données par ailleurs (R23).

L'étude de la décroissance de la radioactivité à 511 KeV pour échantillons et étalons nous a permis de constater que :

a) l'activité en ^{11}C ($T_{1/2}$: 20,4 mn) due à la réaction $^{10}\text{B}(^3_1\text{H}, 2n)^{11}\text{C}$ est très peu détectable une heure après irradiation, elle est de l'ordre de quelques pour cent de l'activité en oxygène.

b) après décroissance de la radioactivité du ^{11}C , le seul radioisotope présent dans les échantillons et les étalons est le ^{18}F de période 109,8 mn.

1542-Validité des mesures et de l'étalonnage.

15421-Mesure de l'étalon alumine

La mesure de 6 étalons avec 4 mesures par étalon donne une bonne reproductibilité, l'activité normalisée, voir (R23), s'échelonne entre 19,82 et 20,20 avec une valeur moyenne de 19,97 et un écart type de 0,2. Ce qui nous donne, en utilisant les données de pouvoir d'arrêt d'ANDERSEN (R257), un écart maximum de 1,1 % entre les valeurs expérimentales et la stoechiométrie de Al_2O_3 .

15422-Autres mesures

De même la méthode a été testée sur des oxydes métalliques de composition bien connue, en utilisant l'alumine comme étalon, les valeurs trouvées sont les suivantes :

Echantillons	Al_2O_3	TiO_2	ZnO	Nb_2O_5	Ta_2O_5
teneur mesurée par activation	référence	39,56 %	19,7 %	30,3 %	17,96 %
teneur théorique stoechiométrique	47,08 %	40 %	19,66 %	30,1 %	18,1 %

Tableau 1D : Concentrations en oxygène de TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 mesurées par activation en utilisant Al_2O_3 comme étalon (% en poids).

155-Comparaison entre les méthodes d'analyse.

Le tableau suivant donne les résultats d'analyse stoechiométrique pour un certain nombre d'échantillons de borures montrant des écarts significatifs entre les différentes méthodes.

	phase	bore			oxygène			carbone
		théorique	activ. α, γ	divers	théorique	activ. $1^3\text{H}, 0^1\text{n}$	divers	
CB16	B ₆ O	80,21%	86,0%	**75,2%	19,78%	19,26%	**19,8%	-
CB26	B ₆ O	80,21%	70,0%		19,78%	15,5 %		-
CB20	TiB	18,41%	18,5%		-	-		-
CB18	TiB ₂	31,1 %	31,2%		-	-		-
421	B _x C	-	87,2%		-	-		***13,9 %
171	B _x C	-	84,1%	**79,0%	-	-		** 17,74%
351	BN	43,56%	41,4%	* 43,6%	-	-		-
com.	BN	43,56%	36,1%		-	-		-

profondeur analysée		4-5μm	* total sur poudre ** 1μm		20μm	**1μm	** 1μm *** total sur poudre
---------------------	--	-------	------------------------------	--	------	-------	--------------------------------

* Analyse chimique.

** Analyse par microsonde.

*** Étalonné à partir des paramètres de maille, déterminés par diffraction X. Les nitrure de bore BN "351" et "com." sont respectivement du Grepsi comprimé à chaud et du Carborundum commercial.

Tableau 1E : Comparaison des analyses pour différents borures binaires, en pour cent en poids.

156-Gradient de concentration d'un comprimé de bore.

L'échantillon CB24 de bore amorphe comprimé à chaud, a été coupé en rondelles d'environ 3mm d'épaisseur et analysé par activation. Nous avons trouvé un gradient significatif de la concentration en bore depuis 96,6% sur la face extérieure jusqu'à 99,8% au coeur de l'échantillon (cf. §41133).

16-Analyse thermique différentielle.

Nous avons tenté de suivre le changement de phase du bore rhomboédrique alpha en bêta avec un appareil d'analyse thermique DUPONT 990 équipé d'une chambre haute température pouvant monter jusqu'à 1600°C (DTA 1600). Mais cette dernière ne permet pas de travailler sous vide mais seulement sous gaz neutre, ce qui pose de gros problèmes pour éliminer les traces résiduelles d'oxygène.

CHAPITRE II

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES POUDRES
DES COMPOSÉS DE LA FAMILLE DU BORE ALPHA

2-Préparation et caractérisation des poudres des composés de la famille du bore alpha.

21-Caractéristiques des produits employés.

211-Poudres commerciales.

La plupart des données sur les produits commerciaux utilisés sont regroupées dans le tableau ci après.

phase provenance	bore amorphe CERAC lots(1) B-1077 (2) B-1732	bore amorphe RIEDEL de HAËN	bore rhomb. bêta BORAX BEL 483	bore rhomb. bêta CERAC lot 1732-B	bore rhomb. alpha notre laboratoire
préparation	magnésiothermie			magnésioth.	BBr ₃ +3H ₂
granulométrie*	(C.c.) 1-2 µm		(F) 250µm	(F) 44µm	(C.c.) 3µm
surface B.E.T.	6,2 m ² /g				20,5 m ² /g
densité théo.	2,35			2,35	2,45
analyse ** B total	1: (C) 97,3%, 2: (F) 94,9 %	(C) 96,8% (F) 96%	(C) 99/99,2%	(F) 99,5%	(C) supérieur à 98%
Carbone	0,3 %	0,45%		0,2%	impuretés
Oxygène	1,8 %	1,9 % Mg = 0,44%		Fe = 0,1% H = 0,007% N = 0,1%	(R58) Br, traces de Ca K P
Paramètres cristallins groupe d'espace R3M				a _h =10,9646Å c _h =23,9175Å a _r =10,1801Å α =65,1672Å	a _h = 4,917Å c _h =12,595Å a _r = 5,068Å α =58,038Å

Tableau 2A : Caractéristiques des poudres de bore utilisées.

* granulométrie : (C.c.) : Coulter counter, (F) : annoncée par le fabricant

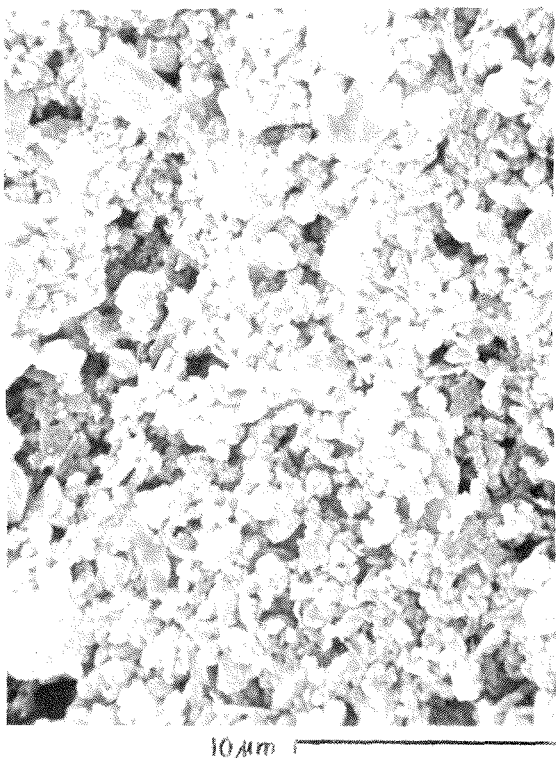
** type de l'analyse : (C) : analyse chimique faite par nous, (F) : -id-

212-Autres produits.

Les références des produits utilisés dans la préparation de ces phases de bore seront données avant chaque synthèse.

22-Préparation du bore.

Le bore commercial est en général très impur, nous avons donc été contraints de commencer notre étude par la préparation de poudre de bore réactive la plus pure possible. Les différentes méthodes que nous allons voir permettent souvent de préparer aussi bien du bore rhomboédrique alpha que du bore bêta. Nous avons essayé de préparer du bore alpha du fait que c'est la phase d'accueil des composés étudiés et d'autre part qu'il est supposé être plus pur puisqu'il est obtenu à plus basse température. En général le bore



amorphe est obtenu en dessous de 800°C, le bore alpha entre 800 et 1000°C, le bore bêta au dessus de 1500°C., entre 1000 et 1500°C différentes phases peuvent se déposer (R302). Mais d'autres paramètres viennent compléter ces distinctions (tableau 2B).

Figure 2a : bore amorphe Cerac, grossissement x3500 pris au microscope à balayage

221-Les diverses préparations du bore alpha.

Le bore alpha, instable au-dessus de 1200°C, doit être synthétisé à une température en général inférieure à 1100°C. Tous les procédés de purification à haute température (fusion, ou dégazage au delà de 1200°C) nous étant interdits, deux possibilités de préparation d'un bore suffisamment pur s'offrent à nous :

- * une méthode de croissance cristalline dans un bain métallique fondu,
- * la dissociation ou la réduction d'un trihalogénure de bore (BX_3)

Les conditions de température sont nécessaires mais pas suffisantes, le choix du substrat de dépôt est important, il conditionne la nature du dépôt de différentes variétés du bore ou même des borures (R176).

2211-Méthodes de croissance en bain métallique.

Quelques équipes ont réussi la synthèse d'un bore alpha supposé pur par des méthodes apparentées au tirage. Mais quand on sait la difficulté d'explicitation des phases et que l'on connaît les erreurs "historiques" commises dans l'étude des phases tétraogonales on peut, sinon les nier, du moins émettre des réserves sur ces méthodes préparatives. En général elles utilisent les propriétés de certains alliages bore-métal, à l'extrémité "bore" du diagramme.

Une revue synthétique de ces diagrammes a été faite par WALD (R329) (R330) (R331). Le métal susceptible d'être employé avec le plus de succès est le platine, que ce soit pour un équilibre liquide-solide (R281) (R304) (R305) ou pour un système gaz-liquide-solide BCl_3 - H_2 -platine (R326). Les autres alliages utilisés sont plus sujets à caution, par exemple l'alliage or-cuivre (R330), à cause de la présence possible de borures du type CuB_{22} (R75) ou d'autres métaux (R93).

2212-Dissociation des trihalogénures de bore.

La dissociation des halogénures de bore est avant tout une méthode qui a permis aux auteurs de préparer un bore de pureté supérieure ou égale

à 99% en partant de bore commercial impur (90-93%). Les auteurs ont mis au point la synthèse, la purification et la dissociation que ce soit en opérations disjointes ou dans le même réacteur (R400) (tableau 2B). La dissociation du triiodure de bore ou la réduction par l'hydrogène des trichlorure et tribromure de bore sont par ailleurs les méthodes classiques pour obtenir le bore alpha.

Historiquement c'est Mac CARTY et ses collaborateurs qui ont mis en évidence en 1958 (R188) la variété rhomboédrique alpha par décomposition pyrolytique de l'iodure de bore sur différents substrats (tantale, tungstène, BN) mais, du fait de la stabilité de cette phase, la synthèse doit avoir lieu en dessous de 1200°C, le bore bêta se forme à température plus élevée, d'après des critères avant tout cinétiques, du fait de l'énergie nécessaire à former ce réseau plus stable mais aussi plus complexe (R302). Une revue non exhaustive des préparations connues est donnée au tableau 2B.

références	méthode	substrat	atmosphère (T°C piège)	température	phases obtenues	densité , paramètres
AMBERGER (R401) 1970	réduction ($H_2/BX_3=4$)	carbone	10 lH_2/h	1200°C	alpha + amorphe	
MCCARTY (R190) 1960	dissociation de BI_3	fil Ta	(25°C)	4,5h à 1000°C	monocristaux alpha	2,459 $a_r=5,07 \alpha=58^{\circ}01$
TIENSUU (R201) 1962	dissociation de BI_3	tube SiO_2	va et vient 22 jours	815°C-855°C	alpha 95% B	$a_h=4,908 c_h=12,567$
AMBERGER (R191) (R192) 1964	dissociation de BI_3 va et vient point froid : 10°C	fil Ta	(90°C)	4-25 h à 1000°C	bore amorphe bore alpha bore bêta	2,35 2,46 2,34
ARMINGTON (R202) 1967	transport par I_2	amp. SiO_2	1 atm	900°C / 400°C	amorphe à 400°C	
CUEILLERON (R399) 1979	dissociation de BI_3	fil W	5.10^{-2} torr (0-40°C)	900°C-1050°C 1200°C	alpha bêta (voir §6322)	
FORMSTECHER (R363) 1945	réduction de BBr_3 par H_2	fil W		1250-1400°C	non identifié	$d_{obs}=2,34$ (99,2% à 99,7% pur)
HAGENMULLER (R57) 1965	réduction de BBr_3 par H_2 ($H_2/BBr_3=4$)	tube SiO_2 fil W Ta fil W Ta	(40°C) 200 torr (50°C) 18 torr (0°C)	800°C-850°C 1300°C 1400°C	bore alpha bore bêta compact bore bêta dendrit.	(99% pur) 2,3 (99,9% pur) 2,3 (99,9% pur)
ARMINGTON (R202) 1967	transport par Br	amp. SiO_2		900°C / 600°C	B et tétragonal II	
AMBERGER (R415) 1971	réduction de BBr_3 par H_2	fil Ta	$H_2/BBr_3=10$ $H_2/BBr_3=10$ $H_2/BBr_3=10$ $H_2/BBr_3=10$ $H_2/BBr_3=10$ 6 à 12 lH_2/h 6 à 12 lH_2/h 12 lH_2/h 12 lH_2/h 25 lH_2/h	1250°C 1150°C 900°C-950°C 900°C 950°C	bore bêta tétragonal II amorphe, 10-30% alpha amorphe, 50% alpha bêta, 95% alpha	beta 2,34-2,36 tétra 2,36 amorphe 2,34 alpha 2,45 alpha 2,40-2,45
PLOOG (R397) 1971	réduction de BBr_3 par H_2 ($H_2/BBr_3=10$)	fil Ta	$CH_4/BBr_3=4\%$ $CH_4/BBr_3=10\%$ $CH_4/BBr_3=20\%$	1150°C 1150°C 1150°C 1150°C	tétragonal II bore bêta tétragonal $B_{48}B_{20}C$ tétragonal $B_{48}B_{20}C_2$	2,3 2,34-2,35 2,39 2,43
SOUM POUYALET (R58) 1973	réduction de BBr_3 par H_2 , lit fluidisé	bore fluidisé	enceinte en Mo	1000°C	bore alpha	0,5% Brome (98,4% pur)
WALD (R330) 1973	réduction de BBr_3 par H_2 ($H_2/BBr_3=50$)	fil Ta		< 1170°C 1150°C-1220°C 1170°C-1370°C > 1270°C	couche amorphe monocristaux alpha bore bêta bore tétragonal II	
WALD (R330) 1973	réduction de BBr_3 par H_2	Pt, Ag ou Au liq.			monocristaux alpha	
SUGAYA (R407) 1976	réduction de BBr_3 par H_2	fibre C 7 à 14 μm	< 12 lH_2/h < 12 lH_2/h > 12 lH_2/h	< 930°C 930°C 1000-1100°C	bore amorphe tétragonal II bore B et tétra.I	
COMBESCURE (R395) 1981	dissociation de BBr_3	carbone	10^{-2} torr	1300 °C	BB	

Tableau 2B : Synthèses de bore à partir de trihalogénures de bore (BBr_3 , BI_3).

Nous nous sommes attachés dans un premier temps à dissocier du triiodure en pensant éliminer une cause de pollution : l'hydrogène que nécessite la réduction du tribromure (R22). Le triiodure de bore a, en effet, l'avantage sur les techniques concurrentes de ne nécessiter qu'un seul réactif, la présence d'hydrogène n'améliore pas le rendement de la dissociation (R197) ; son gros inconvénient est son prix. La masse atomique de l'iode est importante et le rapport B/BI₃ est très faible, de l'ordre de 3 %. Par contre cette méthode peut permettre de s'affranchir en grande partie du carbone qui est sans doute l'impureté la plus gênante dans le bore. Vraisemblablement le seul composé carboné susceptible d'être présent dans BI₃ est CI₄, or ce dernier est instable au delà de 200°C (R197), il sera donc éliminé par une distillation à la pression atmosphérique (point ébullition de BI₃ ≈ 200°). MAC CARTY et CARPENTER (R190) signalent le tétraiodéthylène dont le point d'ébullition (187°C) est proche de celui de BI₃, mais il y a peu de chance qu'il soit présent. En fait les méthodes en tube de silice apportent une pollution très importante en silicium.

Par la suite nous avons repris la technique développée à Bordeaux par NASLAIN, ETOURNEAU ... de la réduction du tribromure de bore par l'hydrogène, qui nous a permis de préparer de grandes quantités de bore alpha dans des bonnes conditions de pureté, surtout vis à vis des légers.

222-Dissociation du triiodure de bore BI₃.

2221-Synthèse et purification du triiodure de bore.

22211-Méthodes proposées par les auteurs.

La méthode directe (B+3/2I₂) fut la première utilisée (R311). Elle pourrait paraître, au premier abord, intéressante au niveau de la pureté (en partant de produits purs) mais les températures nécessaires pour la réaction entraînent inévitablement une pollution par les parois du réacteur. Cette méthode fut tout de même utilisée récemment par (R190) (R306) (R193) (R197), elle peut être même mise en oeuvre dans le même réacteur que la dissociation (R400).

Différentes réactions peuvent être envisagées : B et HI, B₂S₃ et I₂, MBH₄ et I₂ (avec M = Li, Na, K) mais la dernière famille de réactions est de loin la plus intéressante (R198) (R199).

Ces réactions ont lieu en phase liquide quand le borohydrure est liquide ou en solution. Dans tous les cas la température est assez faible : 200°C pour NaBH₄ (R200), 125°C pour LiBH₄ (R191) (R192), 20°C pour KBH₄ (R197) (R200).

Nous avons opté pour la synthèse à froid en solvant organique (n hexane ou n heptane) avec le borohydrure de potassium. La réaction s'écrit approximativement :

$$3KBH_4 + 8I_2 \xrightarrow{\text{n-heptane}} 3KI + 3BI_3 + 4H_2 + 4HI \quad (E\ 2.1)$$
l'hydrogène et une partie de l'iode de l'hydrogène formé s'échappent dans l'atmosphère. D'autres réactions sont envisageables (R198) (R199).

22212-Méthode de synthèse utilisée.

Nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par MONGEOT dans sa thèse (R198) les réactifs utilisés : KBH₄ (Rhône Poulenc), I₂ (Bisublimé Prolabo), n-neptane (Prolabo) dans les quantités indiquées dans le tableau 2C. Le BI₃ noté par la suite (9) est un produit commercialisé par MERCK (Art. 810254), ampoule de 25 grammes, il n'est donc pas porté sur le tableau.

Selon l'équation (E 2.1), pour 250 g d'iode utilisé la quantité théorique de boranate serait de 13 g, ce dernier est donc largement en excès. L'iode est utilisé tel quel, mais les autres réactifs sont déshydratés. Le borohydrure de potassium, ou boranate, est placé pendant 2h dans une étuve à 110°C, puis refroidi sous vide dans un dessiccateur garni de P₂O₅. Au départ le solvant est desséché à l'aide de fils de sodium ; mais dans certains cas (voir tableau 2C) il est récupéré d'une manipulation sur l'autre, et conservé à l'abri de l'air en présence de tournures de cuivre.

BI ₃	KBH ₄ g	MI ₂ g	Volume heptane (récupéré)	temps à froid	temps à ébullition	mBI ₃ (/I ₂) théorique	mBI ₃ récupéré	rendement %
2	100	250	1,5 l (non)	145,5 h	1 h	145 g	8 g	
3	90	250	1,0 l (non)	168 h	qq 10 mn	145 g	79 g	55 %
4	90	250	1,5 l (oui)	189 h	3 h	145 g	107,5 g	75 %
5	90	250	1+0,5 l (non)	291 h	7,5 h	145 g	98,7 g	68 %
6	90	250	1+0,5 l (oui)	191 h	2 h	145 g	176 g *	+ de 100%
7	90	250	1+0,5 l (oui)	264 h	1 h	145 g	94,5 g	65 %
8	90	250	1+0,5 l (non)	184 h	2,5 h	145 g		
10	90	250	1+0,5 l (non)	incidents			74,5 g	52 %
11	90	250	1+0,5 l (non)	308 h	6 h	145 g		

Tableau 2C : Bilan des synthèses de BI₃.

* BI₃ récupéré dans l'heptane de la réaction précédente.

Afin d'opérer en l'absence complète d'humidité (à cause de l'hydrolyse spontanée de l'iodure de bore) les appareillages en verre seront dégazés sous vide primaire en les chauffant avec un chalumeau à gaz. Les réactifs et le solvant sont introduits dans le ballon de réaction.

On opère sous un lent flux d'azote, azote technique séché dans une colonne à P₂O₅, et à la température ambiante pendant plus d'une semaine. Puis on chauffe le mélange à l'ébullition sous reflux, pour faire disparaître les éventuelles traces d'iode ce qui donne un mélange incolore. La solution surnageante est filtrée sur creuset en verre filtrant (la trompe à eau est isolée par une chaîne desséchante). Pour les dernières synthèses nous avons utilisé 1 litre de solvant pendant la synthèse, et 0,5 l pour le rinçage du ballon réactif et du résidu solide.

La solution est placée dans un montage permettant la distillation (les différents montages utilisés ont été publiés par ailleurs (R22)). Le vide est aussitôt fait dans l'enceinte et l'entrée du mélange scellée. Il faut opérer le plus rapidement possible, pour éviter les hydrolyses, et sous une hotte du fait de la toxicité des dégagements gazeux. On élimine enfin le solvant par distillation.

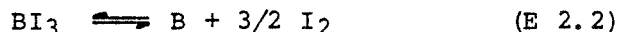
Le triiodure de bore est transféré dans les ampoules par distillation sous vide primaire. Dans le cas où les ampoules sont en pyrex elles sont soudées au reste du montage qui est tout en verre à l'exclusion de deux robinets. Par contre quand elles sont en quartz elles communiquent par des rodages avec le montage pyrex. En général on utilise de la graisse Apiezon H pour les rodages qui ont l'occasion d'être chauffés et de la graisse Voltalef pour les autres ; cette dernière résiste mieux à l'iodure de bore mais par contre résiste moins bien à la température. Lors de la soudure des ampoules il faut condenser les vapeurs de BI₃ en plongeant partiellement l'ampoule dans de l'azote liquide pour éviter la dissociation de l'iodure au contact du verre que l'on soude, ce qui empêcherait un scellement étanche.

En admettant la réaction citée plus haut le rendement est de 50 à 70 % vis à vis de l'iode : en effet on peut recueillir plus de 100 g de triiodure de bore (c'est à dire seulement 3g de bore combiné), dans le cas de solvant non récupéré.

22213-Purification du triiodure de bore.

Le triiodure de bore se présente sous la forme de cristaux blancs, son point de fusion est bas : 45°C, et l'ébullition est atteinte vers 210°C sous la pression atmosphérique. A la lumière il se décompose lentement en libérant de l'iode et vraisemblablement un sous iodure de forme mal précisée, peut-être B₂I₄ (R200). Dans certaines ampoules on voit apparaître (à la température ambiante) un liquide rouge foncé dont la nature reste à déterminer ; il pourrait s'agir d'un mélange eutectique BI₃-SiI₄ (R197) dû à l'attaque de la silice par le triiodure de bore.

Plusieurs auteurs proposent des méthodes chimiques pour éliminer l'iode utilisant en général l'action réductrice de certains métaux (étain, mercure, cuivre). Ces méthodes pourront être utilisées in situ lors de la dissociation de BI₃ et déplacer ainsi vers le dépôt de bore l'équilibre de l'équation :



Ce sont les purifications physiques qui offrent le plus d'intérêt. En remplissant nos ampoules par distillation nous opérons une première purification. L'élimination systématique des rodages et de la graisse permet d'éviter de nombreuses impuretés, surtout le carbone.

Les travaux publiés à ce sujet (R176) nous donnent un grand choix de techniques (R197) distillation fractionnée (R190), distillation sous vide, fusion de zone (R180)(R191)(R192) qui permet d'éliminer CI₄, SiI₄, AlI₃ et MgI₂. Aucun composé connu du carbone et de l'iode n'étant stable au dessus de 200° (R193) une distillation devrait permettre d'éliminer cette impureté.

2222-Dissociation du triiodure de bore.

La dissociation chimique met en jeu trois facteurs : la méthode de chauffage, le substrat de dépôt (silice, carbone, métal, bore) et le renouvellement de la phase gazeuse BI₃. Différentes solutions sont possibles, le substrat, dont la nature est souvent fixée par le dispositif de chauffage, peut introduire des pollutions et induire tel ou tel type de phase. Le renouvellement de la phase gazeuse introduit des contraintes cinétiques ayant le même effet.

22221-Méthode de VAN ARKEL.

C'est une méthode élégante mais qui pose de gros problèmes de mise en oeuvre. Le substrat est un fil métallique chauffé par effet JOULE, si le dépôt est de taille importante il devient difficile de réguler la température du fil, de plus on risque d'avoir des zones de faiblesse du fil où se produit une surchauffe. Les rendements sont faibles et conduisent le plus souvent à un dépôt massif. C'est cette méthode qui a permis la première préparation de monocristaux de bore alpha (R188). Plusieurs métaux sont employés, le tantale et le tungstène (voir tableau 2B). Pour le tantale la formation de TaB₂ vient protéger le bore déposé. Le cas du tungstène a été aussi étudié (R191)(R192)(R289)(R188)(R190)(R189)(R197)(R316).

Nous avons étudié la dureté d'échantillons de bore préparés selon cette méthode par VIALA (cf. § 62).

22222-En tube de silice scellé.

Le triiodure de bore attaque le quartz et même l'alumine aux températures optimales de dissociation qui se situent vers 900°C (R190)(R301) ou même plus bas vers 600°C (R301)(R336) où l'on décèle la présence de SiI₄. La silice est réduite par le bore lui-même au bout de 700h à 900°C (R338).

Nous avons donc pensé faire un revêtement protecteur mais sans succès. Le molybdène donne naissance à un borure. Le graphite, obtenu par exemple par craquage d'acétone ou de toluène, est trop poreux et il adhère mal et introduit une autre pollution. Le nitrure de bore peut être déposé par dissociation de trichloroborazole à 1170°C (R196), mais un tube de silice ne peut pas être chauffé de façon homogène à cette température sinon on ne pourrait plus le sceller, des dépôts intermédiaires, non identifiés et peu adhérents, se forment alors aux différentes températures inférieures à 1100°C. On ne peut pas les éliminer même après une attaque à la soude (10%).

Les différents essais ont été regroupés sur le tableau 2D. Nous avons effectué nos premiers essais en four horizontal, l'ampoule de quartz étant à moitié engagée dans le four. Un mauvais refroidissement de la partie extérieure a donné lieu à une surpression entraînant une explosion de l'ampoule. Nous avons poursuivi nos essais en disposant le four verticalement, l'ampoule plongeant partiellement dans un bain thermostaté. La température de la partie chaude se situe entre 800°C et 900°C, et celle du bain réfrigérant à 60°C. Dans ce dernier type de montage l'ampoule est fortement attaquée après 100 à 450 h.

Dans le cas où les ampoules sont revêtues de carbone, le peu de produit obtenu est mal cristallisé et contient jusqu'à 50 % de carbone total. On ne peut pas séparer le bore du carbone et on ignore la nature des phases en présence.

BI ₃	nature de l'essai	substrat	échange position	masse BI ₃ (B)	temps	t°C chaude froide	observations phases obtenues
3	ampoule Ø 13mm L 150mm	Silice revêtue carbone	horizontale	4,2g (0,12g)	110 h	t _C = 770 à 880°C	dépôt mal crist. (92mg) (54 à 58% C)
5	ampoule Ø 25mm L 330mm	Silice	verticale	55g (1,52g)	444 h	t _C =900°C t _f =20 à 100°C	liquide brun bloquant l'évap. dépôt IR=silice
	ampoule Ø 25mm L 330mm	Silice revêtue BN	verticale	48g (1,33g)	448 h	t _C =800°C t _f =20 à 100°C	dépôt léger IR=BN pas de silice
6	tube Ø 30mm	Silice	va et vient	176g (4,86g)	2 passages 1200 h	t _C =840°C t _f =N ₂ liq à 175°C	dépôt 1,55 % Si, avec quelques amas de bore
7	tube Ø 30mm	Silice	va et vient	94,5g (2,61g)	5 passages 360 h	t _C =850 à 900°C t _f =N ₂ liq à 175°C	graisse robinet attaquée : mauvais vide, 0,26 % Si
8	tube Ø 30mm	Silice	va et vient		7 passages 194 h	t _C =850°C t _f =N ₂ liq à 150°C	tube attaqué, faible dépôt de bore α, 3,8 % Si
9	induction Ø 30mm H 30mm	Carbone	four à induction	25g (0,69g)		t _f =80°C	léger dépôt
11	induction Ø 30mm H 30mm	Carbone	four à induction		10 h 30	t _C =900 à 950°C t _f =80 à 100°C	léger dépôt, présence de bore rhomboédrique alpha et bêta

Tableau 2D : Essais de dissociation de triiodure de bore.

Pour les ampoules non revêtues la cristallisation paraît meilleure mais le spectre d'absorption IR diffère notablement des spectres des composés susceptibles de se former et ressemble à la silice. Le dépôt noir brillant adhère peu à la silice et se décolle sous forme de spirales et contient du carbone. Mais ces essais en ampoule scellée ne sont pas satisfaisants du point de vue rendement. En effet à la surface du triiodure de bore liquide, nous avons observé l'apparition d'un liquide brunâtre qui empêche la vaporisation et donc le renouvellement de la phase gazeuse dans la zone chaude. Il pourrait s'agir d'un sous-iodure lourd B_xI_y (R200), soit plus probablement d'un mélange eutectique BI_3 et SiI_4 (R197) ou de l'iode condensé.

22223-Méthode "va-et-vient".

Afin d'assurer le renouvellement de l'iodure de bore gazeux dans la zone chaude, nous avons utilisé le montage décrit par TIENSUU (R201) ; il est composé d'un tube de silice horizontal (diamètre 20, longueur 400 mm), placé dans un four, et prolongé à chaque extrémité par deux réservoirs cylindriques verticaux pouvant contenir BI_3 liquide et être portés alternativement à 50-100°C et aux températures de la carboglace et de l'azote liquide (figure 2b). BI_3 s'évapore dans la réserve chaude, traverse le four porté à 840-950°C, se dissocie en partie et vient se condenser avec l'iode formé dans la partie froide. On opère plusieurs passages en permutant le rôle des réserves. A partir de quatre passages, le rendement ne paraît pas s'améliorer : le niveau du liquide condensé ne varie plus.

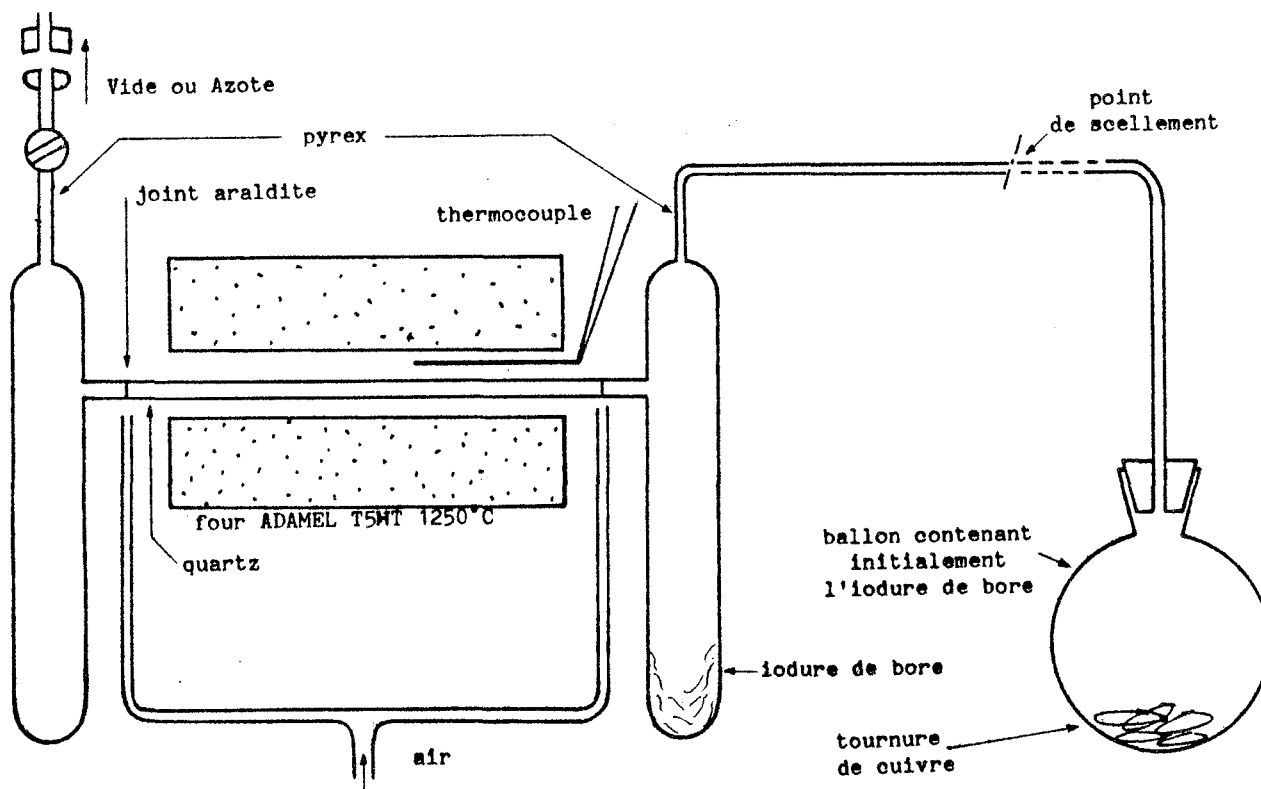


Figure 2b : Dissociation de BI_3 , montage va et vient.

Le dépôt se fait en deux étapes comme cela semble souvent le cas pour le bore. Au début, un dépôt de bore "miroir", très adhérent à haute température qui se décolle au refroidissement sous forme d'écailles spiralées. Ce produit est amorphe aux rayons X et son spectre d'absorption infrarouge est proche de celui de la silice. On peut penser que BI_3 réagit comme dans les cas précédents, avec la silice et donne SiI_4 qui devient prépondérant en phase gazeuse (R195), le dépôt entraînant de la silice en se décollant. Les traces éventuelles de solvant sont dissociées. Les dépôts de bore "miroir" impurs peuvent contenir jusqu'à 8 % de carbone, 6 % d'oxygène et 4 % de silicium, surtout sous forme de SiO_2 (une attaque fluorhydrique abaisse cette teneur à 0,26 %). Les dépôts de carbone ou de BN ne parviennent pas à empêcher la pollution des dépôts par la silice.



figure 2c : Croissance de bore alpha sur le bore "miroir" x1500.

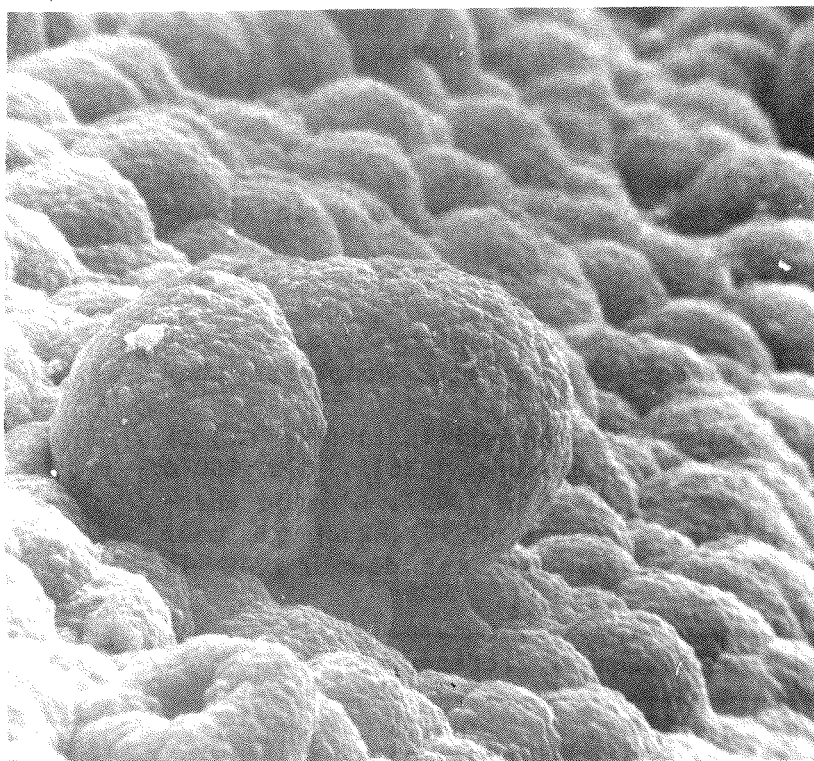


figure 2d : Amas de bore rhomboédrique alpha grossissement x3000

La deuxième étape est le dépôt d'amas de bore rhomboédrique alpha (identifiés par X, IR et Raman) qui se développent sous forme de croissance vermiculaire sur le bore "miroir" (voir figure 2c) et donne des amas constitués de microcristaux (figure 2d). Le rendement total de dissociation a été calculé en bouclant les bilans par l'analyse des résidus de BI_3 , il est de 38 % pour l'essai 6 et 44 % pour le 7. Etant donné qu'une quantité fixe de bore est nécessaire pour former le premier dépôt, compte tenu des rendements, l'apparition de bore alpha n'est possible que pour de grandes quantités de BI_3 , supérieures à 100 g dans notre montage. En effet pour l'essai 6, 1,85 g de bore (= 67g BI_3) se déposent dont 0,45 g de bore alpha ont pu être isolés (= 16,4g BI_3). La contamination par le silicium et les mauvais rendements rendent cette préparation du bore alpha peu intéressante comparée à la réduction du tribromure de bore par l'hydrogène. TIENSUU obtient dans les meilleurs cas un rendement proche de 90% (R201).

22224-Transport chimique du bore par l'iode

Nous avons tenté de synthétiser BI_3 in situ de façon à obtenir un dépôt contrôlé de bore à partir d'un bore impur. Dans des ampoules de silice (diamètre 26mm, longueur 250 mm), non revêtues, scellées sous vide, contenant 5 mg d'iode par centimètre cube, placées dans un four bitherme, on chauffe du bore amorphe (1 à 3 g) ou rhomboédrique bêta (3 g) à

850-900°C. La partie froide étant maintenue à 400-450°C. Au bout d'un mois on n'a pas observé de transport du bore en gradient négatif. Par contre, si on prolonge pendant 19 jours le chauffage de l'ampoule contenant le bore cristallisé, porté cette fois à 1050°C, il se produit un transport d'environ 10 % du bore de départ vers la zone à 430°C. Le tube de silice est attaqué.

Le dépôt est constitué par du siliciure de bore B_4Si , parfaitement caractérisé par son spectre de diffraction X et son analyse ($\text{Si}_{\text{tr}} = 39,48 \%$; $\text{Si}_{\text{th}} = 39,37 \%$). Avec le même gradient (R202) avait obtenu du bore amorphe fortement pollué par du silicium, par contre (R63) a observé le transport du bore

amorphe chauffé à 850°C vers la zone chaude à 1020°C sous forme de bore rhomboédrique bêta. Cette méthode séduisante, a priori, ne permet pas d'obtenir des dépôts de bore de bonne qualité.

Ce n'est pas la possibilité thermodynamique qui est en cause mais la température de la silice en présence de BI_3 . VIALA a proposé un montage froid dans lequel le bore est chauffé sélectivement au foyer d'un four à image, le dépôt se faisant selon la méthode de VAN ARKEL (R400).

22225-Méthode du four à image, sur un substrat de bore.

Sans opérer la synthèse de BI_3 in situ comme VIALA (R400), ARMINGTON (R197) a aussi dissocié du triiodure de bore sur un barreau de bore pur placé au foyer d'un four à image.

22226-Méthode du four à induction, sur un substrat de carbone.

VUILLARD (R406) avait pu obtenir sur ce genre de substrat du bore alpha. Nous avons opéré des essais avec du carbone revêtu ou non de BN, aucun dépôt significatif de bore n'a pu être mis en évidence à cause du montage qui ne permettait pas un renouvellement de la phase gazeuse. Quand on remet le suscepteur de graphite à l'air, il fume, libérant vraisemblablement de l'iode et de l'iodure absorbés.

Le dépôt que nous avons obtenu sur le carbone pur (9 et 11 tableau 2D), a un spectre de diffraction X très mal résolu, avec néanmoins deux raies correspondantes au bore tétragonal (R408), nous avons noté néanmoins, dans un cas, un amas donnant un spectre IR proche de celui du bore alpha.

223-Réduction du tribromure BBr_3 de bore par l'hydrogène.

2231-Une méthode éprouvée.

Les problèmes rencontrés lors de la dissociation de BI_3 nous ont conduit à reprendre une préparation du bore plus connue, celle de la réduction du tribromure de bore par l'hydrogène.

Le bromure de bore BBr_3 offre en effet certains avantages sur les autres halogénures (BCl_3 , BF_3) :

- * il est plus facile à manipuler, avec des constantes physiques proches de celle de l'eau (voir tableau 2E et des données plus complètes chez NASLAIN (R176)),

- * il est plus facile à purifier par distillation (élimination de Si, C)

- * l'hydrogène le réduit à plus basse température (R361), dès 650°C alors que pour BCl_3 par exemple il faut monter jusqu'à 1000°. L'étude thermodynamique des réductions de BBr_3 et BCl_3 , a montré (R396) (R252) que pour une même température de 1200°C le rendement en bore est double pour le premier.

impureté	solidification	ébullition	références
COBr_2	46°C	64,5°C	(R176)
BBr_3	-46°C	90,6°C	(R175) (R176)
Br_2		58,5°C	(R175)
SiBr_4		154 °C	(R175)

tableau 2E : Impuretés présentes dans BBr_3 et leurs caractéristiques physiques.

Comme nous l'avons dit de façon plus générale, la température, les impuretés et le substrat de dépôt, principalement via les impuretés qu'il induit, et le renouvellement de la phase gazeuse conduisent à des phases différentes. SUGAYA (R407) a déposé du bore tétragonal, avec un mauvais spectre IR, sur du carbone. La réduction de BBr_3 par H_2 sur un fil métallique s'opère à plus haute température (1200-1400°C) et donne en général un dépôt massif de bore bêta (R176).

La réduction de BBr_3 par l'hydrogène dans un tube de silice servant de substrat de dépôt a été opérée en 1948 par KIESSLING (R394) (R176). Cette préparation a été reprise et systématisée par HAGENMULLER et NASLAIN (R57) (R175) (R337).

2232-Les conditions de la réaction.

On opère dans l'intervalle 700°C - 850°C (R176) qui est un compromis entre une réaction qui serait trop lente en dessous de 600°C , et la contamination du bore suite à une attaque de la silice par le bore au dessus de 850°C . Cette température conduit à la préparation de la phase alpha (R176). La réaction démarre lentement et s'accélère une fois les premiers cristaux formés, suivant un phénomène autocatalytique par croissance sur ceux ci. NASLAIN a mis en évidence un temps critique au delà duquel le dépôt appartient à la phase bêta. Il avance des raisons cinétiques du fait de la nature de la surface de dépôt. Le phénomène est sans aucun doute de cette nature, comme nous l'avons signalé, mais étant donné que ce phénomène se passe au moment où les cristaux obstruent le tube, cela peut aussi provenir de l'accélération de la vitesse d'écoulement des gaz réactants le long du substrat de bore.

2233-La méthode employée.

22331-Les produits de départ.

Nous n'avons ni préparé le tribromure ni opéré de distillation fractionnée sur le produit commercial utilisé. Mais comme les caractéristiques physiques des bromures des principales impuretés encadrent celles du tribromure de bore (voir tableau 2E) nous éliminerons la tête et la queue d'une éventuelle distillation, c'est ce que nous avons fait de façon très qualitative lors du transfert du BBr_3 dans le montage de réaction (l'élimination de 30ml environ n'a pas été prise en compte dans le calcul des rendements qui devraient être augmentés d'autant). L'origine des différents produits est portée sur le tableau 2F.

BBr_3	produit de départ ml BBr_3 /g B	température du piège de BBr_3	température de la zone de réaction	débit cc/mn	durée h	bore récupéré rendement	observations
(12)	25 ml M 2,84 g B	45°C	720°C	20 350	22h 15 4h 30	1,77 g (62%)	$\text{SiO}_2 \ll 1\%$ dépôt blanc
(13)	100 ml F 11,36 g B	47°C	700°C	80		7,14 g (67%)	$\text{SiO}_2 \ll 1\%$
(15)	* 9,95 g		800°C	50		5,92 g (59%)	BBr_3 hydrolysé B > 96,7 %
(16)	100 ml K 11,36 g B	47°C	770°C				
(17)	100 ml F 11,36 g B	48°C	750°C				2 zones

Tableau 2F : Synthèse de bore alpha par réduction de BBr_3 par H_2

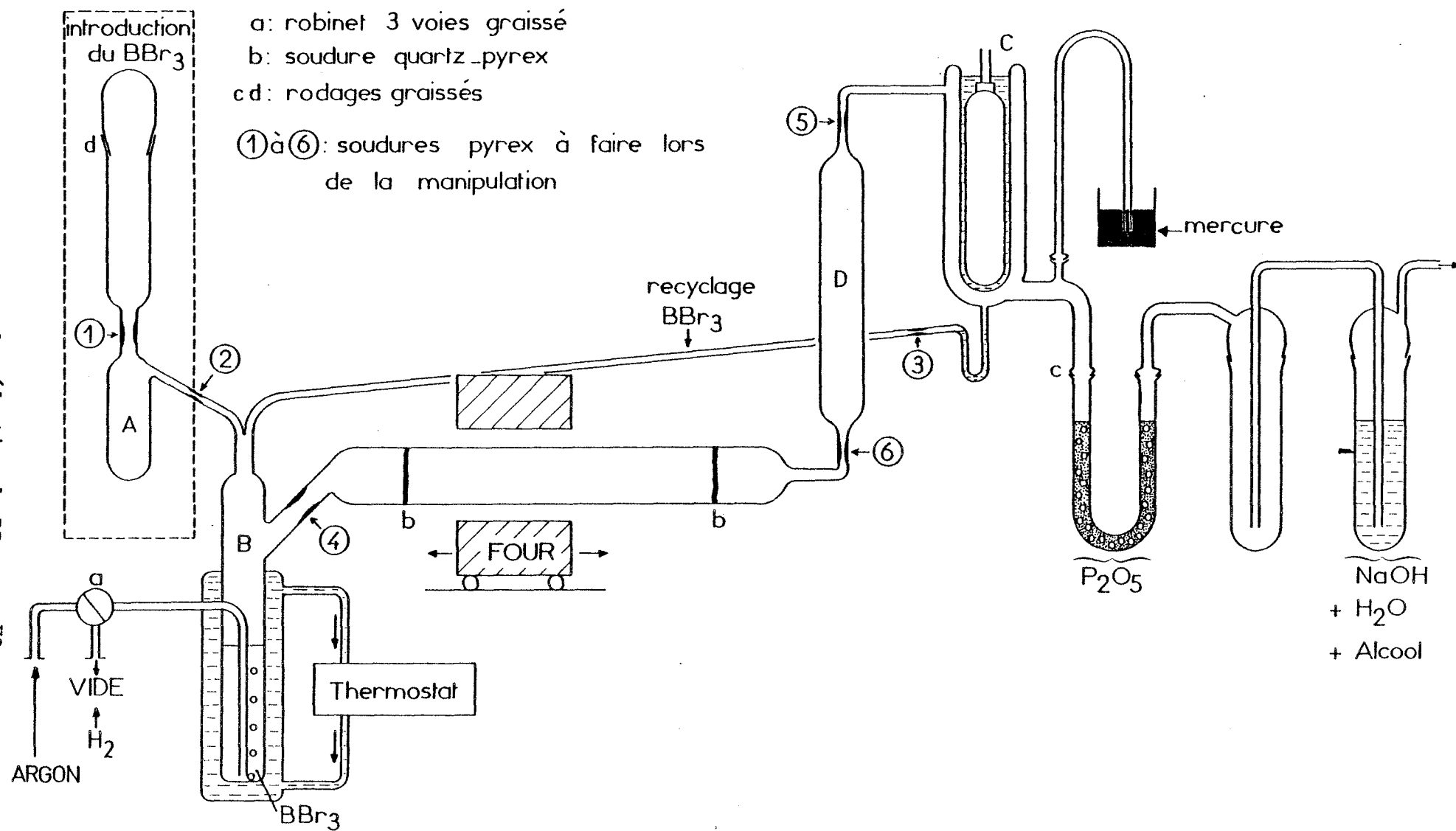
M : BBr_3 MERCK-Schuchardt pour synthèse, Art.801360 98%, H_2 N55, Argon U

F : BBr_3 FLUKA purum 99% 183647 115 ($\text{COBr}_2 < 0,15\%$, $\text{S}_2\text{Br}_2 < 0,04\%$, $\text{Si} < 0,001\%$), N55, Argon U.

K : BBr_3 KOCH LIGHT 99,98% 8091c, H_2 N55, Argon U.

* BBr_3 K récupéré d'une préparation (14) qui n'a pas pu être menée à terme.

Figure 2e : Montage de réduction de BBr_3 par H_2 .



Nous avons opéré avec un montage proche de celui mis au point par l'équipe de BORDEAUX (R57) (R175) (R337). Alors que ces auteurs ont porté l'accent sur la purification des réactifs, nous avons plutôt porté notre attention sur la qualité des circuits d'arrivée de l'hydrogène (canalisations métalliques) et à la manipulation en absence d'air de la poudre préparée, pour nous affranchir de la présence des impuretés légères.

La figure 2e nous donne le schéma de principe de notre installation (sous sa forme définitive à partir de l'essai 15). Les points numérotés de (1) à (9) représentent les différentes soudures de pyrex à opérer dans cette préparation où l'on évite au maximum les rodages graissés, sources de pollution ultérieure, seuls le robinet (a) et les rodages (c) et (d) le sont. Dans un premier temps nous avons collé à l'araldite le tube de réaction en silice au reste du montage en pyrex (en b), par la suite nous avons utilisé une soudure intermédiaire silice-pyrex.

Le montage est dégazé en faisant le vide par le robinet (a), un bouchon étant placé en (c). Ensuite on introduit de l'argon U par le même robinet, on ouvre le rodage (d) et on le débarrasse de la graisse en surpression d'argon. On introduit par (d) dans le réservoir (A) le BBr_3 , qui fume à l'air en s'hydrolysant, cette opération doit être rapide. Le rodage (d) est légèrement graissé dans sa partie supérieure et fermé. Un essai (14) a été fait avec un rodet de téflon pour remplacer la graisse, le montage n'est alors pas étanche, la distillation a dû être faite sous pression d'argon et la méthode abandonnée.

Le vide est de nouveau fait dans l'enceinte, le réservoir (A) étant plongé dans l'azote liquide, et la pompe protégée par un piège lui aussi dans l'azote liquide. On ferme le tube en (1). On tire un petit moment sous vide en chauffant légèrement de façon à éliminer les 5% les plus volatils pouvant contenir certaines impuretés. On ferme le robinet (a) et on distille le BBr_3 dans le réservoir (B) thermostaté en laissant environ 5% (partie la moins volatile). Le réservoir (A) est isolé en fermant en (2). Le réservoir (B) étant toujours à la température ambiante, on injecte l'hydrogène après avoir branché la suite du montage en aval de (c), mis le piège (C) à -40°C et placé des cordons chauffants dans les parties froides comme le réservoir (D). Le four est ensuite porté à la température de réaction (700°C - 800°C) et le réservoir (B) est thermostaté (40°C - 50°C). Quand le tube est plein de bore le four est déplacé vers l'aval.

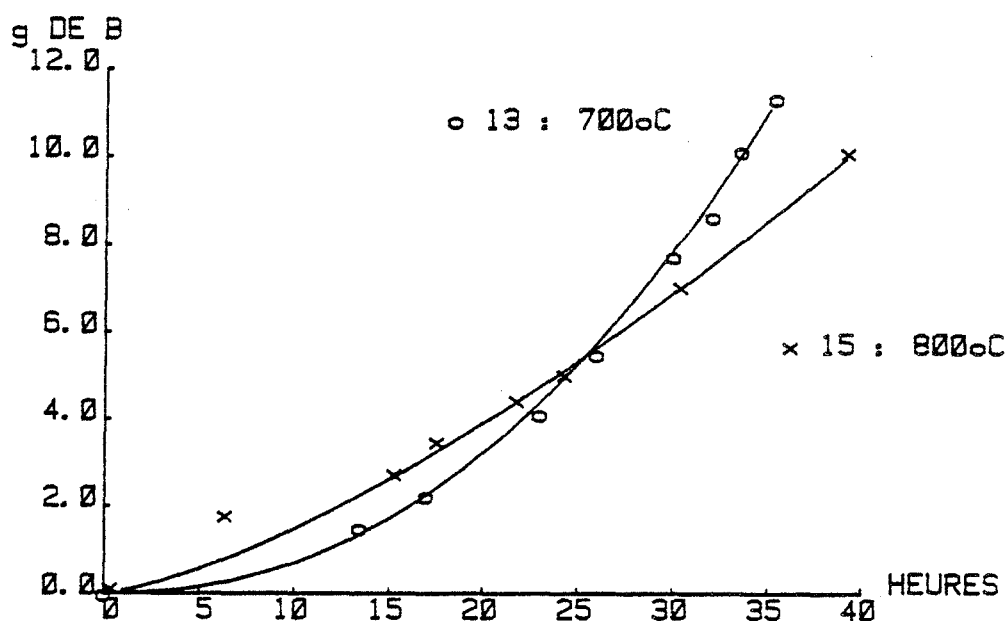


Figure 2f : Cinétique de réduction de BBr_3 par l'hydrogène.

Une fois tout le tribromure utilisé, une pompe à vide, protégée par un piège plongé dans l'azote liquide, est placée en c, le robinet a d'arrivée des gaz est fermé et le montage est fermé successivement en (3) et (4). Le dégazage est continué un moment le four encore chaud, puis le montage est fermé en (5). Le tube de réaction et le réservoir (D) sont sortis du montage, le premier est vidé dans le second, puis l'ampoule réservoir (D) est enfin fermée en (6) pour être stockée et ouverte en boîte à gants sous argon sec.

22333-La cinétique de réduction.

La vitesse de dépôt de bore est grossièrement estimée avec le niveau de BBr_3 restant. Nous n'avons pu exploiter les résultats que de deux essais seulement, dans les autres cas des variations trop importantes du débit de l'hydrogène ont faussé les résultats (tout en permettant tout de même la préparation de bore) (figure 2f). L'essai 15 donne une cinétique plus faible que l'essai 13 contrairement à l'effet attendu de la température de réduction (respectivement 800°C et 700°C). En fait le BBr_3 utilisé a été récupéré de l'essai 14 dans lequel il a subi une hydrolyse importante; à la fin de l'essai 15 on trouve au fond du piège B un important dépôt blanc. Si elle ne permet pas les comparaisons la figure 2f montre bien l'accélération de la vitesse de dépôt du bore, mettant en évidence l'effet "catalytique" de la surface de dépôt.

22334-Les phases obtenues.

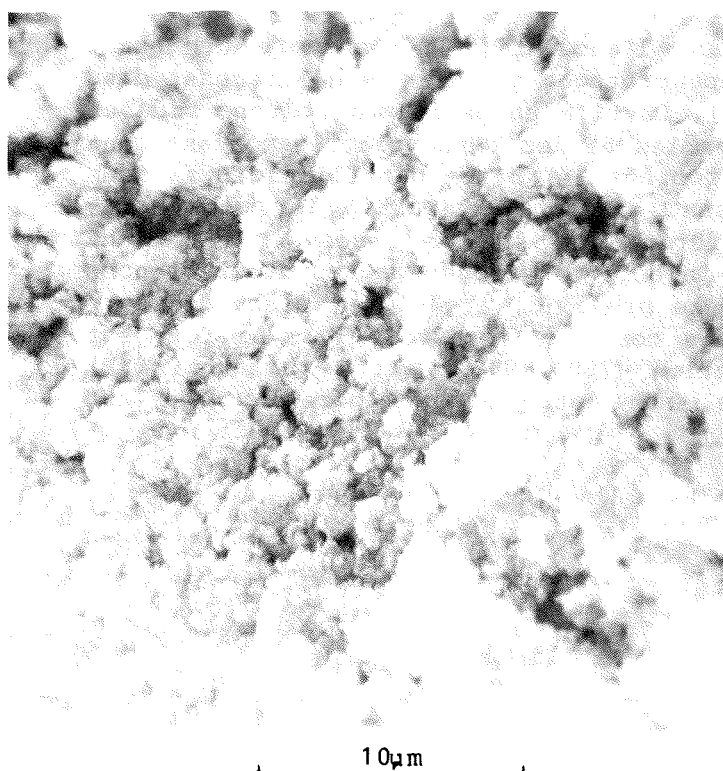


Figure 2g : Bore rhomboédrique alpha (13) obtenu par réduction de BBr_3 par H_2 ($\times 3500$).

Nous observons deux sortes de dépôts qui peuvent facilement être séparés l'un de l'autre : une très faible quantité d'un "voile" noir plus ou moins amorphe au contact du tube de silice, il contient 3,8% de Si, et des amas rouges de bore alpha dont la teneur en Si n'est pas décelable (moins de 1% en SiO_2). Nous n'observons pas de présence de bore bêta du fait des durées de réaction mises en oeuvre. A titre d'exemple dans l'essai 12 nous avons recueilli 0,07 g de la première phase et 1,76 g de bore alpha. Le produit est formé de gros amas friables composés de cristallites de 250\AA à 1500\AA , leur surface BET est de $20,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est proche de la valeur trouvée par BECHER (R393) de $32,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa densité de 2,42 est proche des valeurs publiées (R189) (R337).

BECHER (R393) préconise une température du piège voisine de 0°C , car pour des pressions partielles de BBr_3 plus importantes (température du piège $40-50^\circ\text{C}$) il signale une attaque importante de la silice par le bore conduisant à une importante contamination du bore, jusqu'à 2 à 3% de Si. Bien que nous ayons opéré à de telles pressions, nous n'avons pas trouvé ce niveau de pollution sauf pour le "voile" noir.

Ce bore ne semble pas totalement cristallisé selon la forme alpha, il pourrait contenir une quantité non négligeable de bore amorphe, comme le montre la courbe dilatométrique au §4331. Si l'on se fie aux mesures de densité faites

sur la poudre ($2,423 \text{ g/cm}^3$), et aux valeurs publiées, 2,35 pour le bore amorphe et 2,45 pour le bore alpha (R104), il y aurait 27% de bore amorphe dans cette poudre.

En plus de la phase amorphe ce bore pur contient, tout de même, quelques impuretés. En effet si la pureté est bonne vis à vis des métaux, nous avons mis qualitativement en évidence du brome résiduel par fluorescence X : SOUM POUYALET (R58) annonce des teneurs de 0,1 à 0,7% en poids de brome. Ce brome semble lié chimiquement au bore puisqu'il ne disparaît d'après NASLAIN qu'avec le changement de phase en bore bêta au dessus de 1200°C (R337). Nous avons en outre décelé la présence de traces de calcium, potassium et phosphore. Ces impuretés doivent s'éliminer en grande partie pendant la compression.

22335-Les précautions de manipulation vis à vis de l'oxydation.

Le bore ainsi préparé s'oxyde à l'air (avec l'azote et l'humidité), des échantillons des essais 12 et 13 ont été dosés après avoir été laissés à l'air pendant quelques semaines, ils titrent respectivement 89,85 % et 90,32 % de bore, alors que le bore 15, pourtant obtenu à partir d'un BBr_3 moins pur et manipulé à l'air, titre 96,3 % 96,7 % si il est dosé le jour même de sa synthèse. Ce qui conduit dans les cas favorables à une pureté de 98-99% en accord avec BECHER (R393) et NASLAIN (R335).

Comme le prouve l'analyse de ce bore fondu au canon à électrons cette pollution par l'oxygène est la plus importante (§632), elle subsiste en partie après fusion sous vide, c'est le seul cas où l'oxygène représente plus de 70% de la pollution totale. Seul le bore rhomboédrique alpha préparé de cette façon, en réduisant BBr_3 par H_2 , a été utilisé pour le frittage sous charge, il a été manipulé en absence d'air dans une boîte à gants, sous argon rigoureusement sec, pour éviter la contamination en oxygène et en azote.

224-Le polymorphisme du bore.

2241-Les raisons du dépôt de telle ou telle phase.

Comme le prouvent les données portées au tableau 2B la nature de la phase de bore déposée dépend de la température. Comme le bore alpha est instable au dessus de 1200°C (R337), c'est dans l'intervalle 700°C - 1100°C que cette phase semble pouvoir se déposer. Des phases diverses pourraient se former dans l'intervalle 1000°C - 1500°C (R72). Pour le bore bêta les choses sont moins claires que pour le bore alpha. Il a été longtemps admis que celui ci ne pouvait se former qu'au dessus de 1100°C - 1200°C (R302) ou 1200°C - 1400°C (R72). Deux équipes ont pu préparer du bore bêta à plus basse température : NASLAIN (R337), en réduisant BBr_3 par H_2 vers 800°C , dans certaines conditions cinétiques, et ARMINGTON (R202) par transport par le brome à 900°C . Ces observations vont à l'encontre de la thèse selon laquelle le bore alpha serait la phase thermodynamiquement stable dans l'intervalle 800°C - 1100°C (R329), mais établissent que seules des raisons cinétiques et de substrat de dépôt peuvent expliquer la formation de ce dernier (R72). Il semble que les conditions de travail des uns (R329), en bain métallique, et des autres (R72) (R337), en phase vapeur, peuvent expliquer ces conclusions divergentes.

HOARD (R404) avance lui aussi des raisons cinétiques et énergétiques. Les icosaèdres B_{12} se forment facilement à basse température à partir de la phase vapeur, mais leur participation à une phase solide nécessite leur altération du fait principalement des raisons de symétrie du réseau $\text{R}\bar{3}\text{M}$. Des deux réseaux, alpha et bêta, le premier est celui pour lequel les B_{12} sont les moins altérés grâce aux liaisons delta. La construction du réseau bêta nécessite une énergie suffisante pour les désorganiser suffisamment de façon à leur permettre de participer à ce réseau plus complexe. AMBERGER (R415) suggère que la phase rhomboédrique alpha se formerait sur le bore amorphe déjà constitué de B_{12} .

UGAI (R187) a opéré la recristallisation de bore amorphe en bore alpha au dessus de 1270°C ce qui est en contradiction avec la stabilité de cette dernière phase. De même ANTADZE (R405) cite l'existence de bore rhomboédrique alpha dans des échantillons de bore obtenus par fusion de zone, donc aussi à haute température. Mais cette interprétation ne semble pas étayée par une analyse cristallographique, mais seulement qualitative d'après l'allure rhomboédrique du cristal observé. Il doit plutôt s'agir de la précipitation d'une phase rhomboédrique, de type sous oxyde ou carbure, que nous avons aussi rencontrée dans certains échantillons fondus. La solubilité maximum du carbone dans le bore bêta est de l'ordre de 0,37 à 1% (R239), ce qui est, notons le au passage, bien inférieur à celle de certains métaux comme le cuivre ou l'or, WALD ayant préparé un composé de structure rhomboédrique bêta de composition : $(\text{Cu}_{0,67}\text{Au}_{0,33})_2\text{B}_{104}$ (R330) ou d'autres éléments (voir §62 et tableau 6A).

2242-Pureté et existence des phases.

Un autre aspect semble assez controversé, celui des impuretés et de leur rôle dans la formation et la stabilité des phases. NASLAIN signale par exemple (R358) la dissociation de la phase $\text{Na}_x\text{BB}_{14}$ qui serait stabilisée par le sodium jusqu'à $x=0,3$. Après un traitement à 950°C la phase se dissocie pour donner un mélange de phases alpha, bêta et un monotrope de bore de structure voisine de celle de NaBB_{14} . S'il est actuellement admis que le bore tétragonal I est en fait un borure, certains auteurs admettent que le bore alpha ne pourrait se former que dans des conditions de grande pureté (R302) (R72).

Mais NASLAIN suggère la présence de brome lié chimiquement dans la phase (R337). Nos essais nous ont permis d'obtenir du bore alpha dans des conditions de pureté assez mauvaises, que ce soit par dissociation de BI_3 (essai 6) avec une importante présence de silicium, ou par dépôt sur des substrats divers comme le carbone (R401), il lui suffit en général, avant de croître, une couche de bore amorphe. BUFORD (R412) a obtenu du bore alpha pur par dissociation de BI_3 en présence de vapeurs d'arsenic dans l'intervalle 800-1000°C.

HOARD (R404) avance la thèse que selon le substrat de croissance et les impuretés présentes, il y aurait croissance d'une phase borure isomorphe à l'un des monotropes du bore. Ensuite au cours de la croissance, l'impureté donnée par le substrat ne diffuserait plus de façon suffisante, permettant la croissance du monotrope de bore pur en question, qui pourrait être considéré comme le cas limite d'un composé non stoechiométrique.

Par la suite nous pensons que lorsque les conditions changent, notamment l'augmentation de la surface sur laquelle s'opère le dépôt ou la vitesse d'écoulement des réactants, on peut avoir croissance d'une autre phase, bore alpha sur le "bore miroir", bore bêta sur le bore alpha.

Nous avons, tout de même, préparé de faibles quantités de bore alpha dans de très mauvaises conditions de pureté par dissociation de BI_3 , en présence de silice ou de carbone (cf § 2222).

225-Le changement de phase bore alpha en bore bêta.

2251-Les données bibliographiques.

Le changement de phase irréversible du bore rhomboédrique alpha en bore rhomboédrique bêta semble s'opérer à partir de 1200° (R251) (R189) (R188) (R337). Le bore amorphe se cristalliserait en bore bêta à plus faible température vers 1000°C (R398), ceci commencerait en surface, par un mécanisme de diffusion en surface plutôt que de phase vapeur. Les premiers auteurs (R189) ont donné 1200°C pour la disparition du bore alpha et 1500°C pour l'apparition du bore bêta, avec entre ces deux températures la formation de phases donnant des spectres de diffraction complexes et mal interprétés. RUNOW (R403) a étudié ce changement de phase et a donné deux phases intermédiaires β' , se formant vers 1370°C, et β'' se formant vers 1590°C,

avant la formation de bore bêta vers 1640°C. Cette phase bêta serait légèrement déficitaire en atomes (9 sur les 105 atomes par maille du bore bêta normal), et serait identique à du bore obtenu par un refroidissement très rapide. La raison de l'instabilité du bore alpha serait la déformation thermique de son réseau. Les liaisons rhomboédriques résistantes se déformeraient peu (paramètre a_r) et moins que les liaisons delta (atomes équatoriaux) plus faibles, ces dernières s'allongeraient (augmentation de l'angle du rhomboèdre) jusqu'à plus de 10% vers 1360°C avec la rupture de cette liaison, la température estimée par cet auteur semble assez peu précise donnant des valeurs supérieures à celles de la littérature. Contrairement à ces travaux d'autres auteurs n'ont pas trouvé de composés intermédiaires lors de ce changement de phase (R337).

2252-Essais en analyse thermique différentielle.

Nous avons fait une série d'essais d'ATD pour suivre ce changement de phase. Du fait que l'appareil d'analyse thermique utilisé (§161), ne nous permettait pas de travailler sous vide mais seulement sous gaz neutre, dans aucun cas nous n'avons pu obtenir de bore bêta, mais du sous oxyde de bore. La présence d'oxygène résiduel dans l'argon utilisé, et surtout d'une couche d'oxydation superficielle apporte suffisamment d'oxygène pour permettre la réaction. La détermination de la phase a été surtout faite par les spectres d'absorption IR du fait des faibles quantités mises en jeu. Nous observons la disparition totale du bore alpha vers 1350°C-1450°C, mais la raie à 920cm^{-1} non attribuée dans le spectre alpha (voir §26) persiste même à haute température. Vers 1270°C on voit apparaître très nettement les bandes de B_{12}O_2 et du BN vers 1350°C. Nous avons dû éliminer les coupelles en platine et essayer des coupelles en alumine ou en BN fritté. Les premières donnent un dépôt blanchâtre en surface (acide borique) ou B_{12}O_2 plus haut en température. Bien que le BN fritté ait été recuit pour être débarrassé du B_2O_3 on trouve les mêmes pollutions en oxygène. Aucun effet thermique n'est décelable sur les courbes d'ATD.

2253-Essais en chambre de diffraction X haute température.

Nous avons essayé de suivre ce changement de phase dans la chambre haute température du diffractomètre SIEMENS, la présence de platine intervenant chimiquement d'une part et la faible diffraction des rayons X par le bore ainsi que la complexité de son spectre d'autre part, nous ont empêchés de pouvoir conclure.

2254-Essais en four sous vide.

Nous avons été conduits à éviter tout contact avec l'air du bore préparé d'où la méthode décrite au dessus, et à opérer la transition dans un montage permettant d'obtenir un vide poussé (10^{-3} torr). Même dans ces cas nous n'avons pas pu obtenir toujours du bore bêta mais souvent une phase haute température, du bore ou un borure, seulement mise en évidence par spectrométrie infra rouge.

2255-Renseignements fournis par la compression à chaud.

Nous avons pu suivre le changement de phase en compression à chaud, avec un seul essai (voir plus loin §433). Sa température semble bien plus élevée que les valeurs que l'on vient de donner. Une interprétation immédiate peut être donnée, la densité passe de 2,46 pour le bore alpha à 2,35 pour le bore bêta, c'est à dire que la pression ne favorise pas ce changement de phase qui se produit avec une augmentation de volume. Mais cela est aussi cohérent avec le mécanisme de changement de phase avancé par RUNOW (R403) : la faiblesse de la liaison delta. La compression en effet s'oppose à l'expansion de la maille, et donc à l'allongement et à la destruction de la liaison delta. Par contre on ne trouve pas qualitativement sur les courbes dilatométriques les réactions intermédiaires citées au dessus, mais il n'est pas certain que celles ci conduisent effectivement à une légère densification.

226-Réactivité du bore alpha.

2261-Données bibliographiques.

La stabilité du bore alpha semble lié à sa réactivité. NASLAIN donne comme raison la nature de la liaison delta plus faible. Il semble en effet que certaines réactions soient liées en température à ce changement de phase, l'explication du mécanisme de changement de phase montre bien que l'instabilité provient de l'affaiblissement de cette liaison, la réaction peut donc se passer à plus basse température selon l'affinité de l'élément que l'on veut faire réagir. BECHER (R204) a montré que le bore alpha réagit avec le béryllium entre 850 et 1000°C pour donner BeB_{12} alors que cette réaction n'a pas lieu pour le bore bêta même à 1200°C, HOARD et HUGES (R302) en concluent que la plus grande réactivité du bore alpha doit être mise sur le compte de la liaison delta, car l'éventuelle diffusion du béryllium semblerait, a priori, plus facile dans le réseau du bore bêta, moins dense.

Mais des exemples assez divergents peuvent être donnés : NASLAIN (R360) a montré que du potassium réagit mieux sur le bore alpha, dans l'intervalle 1100°C-1260°C autour de 1200°C, mais la même équipe ne semble pas avoir mis en évidence un tel rôle ni pour le scandium ni pour le sodium (R360) (R337) ni pour le lithium (R337). L'effet est inverse pour le nickel (R329). CONDON (R391) a montré que la réaction de l'azote sur le bore alpha se passe après la recristallisation en bore bêta.

2262-Essais de réaction de l'azote et de l'arsenic avec le bore alpha.

Nous avons tenté la réaction directe de l'arsenic sur le bore alpha (13), à 700 900 et 1100°C en tube de silice jusqu'à 2 atmosphères environ d'arsenic pendant 8 jours. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de réaction dans cette gamme de température. Cela peut s'expliquer par la taille de l'atome d'arsenic qui ne peut pas diffuser dans le réseau du bore alpha sans la réorganisation complète de celui ci. De même le sous oxyde de bore n'apparaît dans les essais en ATD que vers 1270°C c'est à dire après le changement de phase.

Nous avons aussi tenté de faire réagir, là encore sans succès, l'azote et l'ammoniac (jusqu'à 800°C) sur le bore alpha. Les phases résultantes, identifiées par leur spectre IR, sont : l'acide borique H_3BO_3 , et de faibles quantités de B_6O .

23-Le sous oxyde de bore B_{12}O_2 .

231-Revue des procédés connus.

On soupçonne l'existence du sous oxyde de bore depuis longtemps (R409) dans le bore de MOISSAN obtenu par réduction de B_2O_3 par Mg. Mais lors d'une étude sur l'oxydation du bore par l'air et vraisemblablement grâce à la présence fortuite de platine, RIZZO (R82) (R30) a mis en évidence ce sous oxyde. Diverses tentatives d'indexations ont eu lieu : B_7O par PASTERNAK en 1959 (R317) sur la base d'une indexation orthorhombique de cette phase présente dans du bore commercial, B_{12}OBO par LA PLACA en 1961 (R392) en rhomboédrique à partir du spectre de PASTERNAK et enfin la forme définitive de B_{12}O_2 par RIZZO en 1962 (R30).

Depuis, différents auteurs en ont étudié la synthèse, la liste non exhaustive est donnée sur le tableau 2G. Trois principales méthodes ont été utilisées :

- * l'oxydation du bore par O_2 directement (R82) (R30) ou catalysée (R39) (R40) (R83) au dessus de 1100°C,

- * la réduction de B_2O_3 par le bore dans différentes conditions, sous air ou atmosphère neutre à haute température (1100°C-1300°C) (R31) (R82), en compression à chaud (R30) (R35) (R34), en compression à froid sous très fortes pressions (R32),

- * réduction de ZnO par le bore (R84) (R85).

auteurs	références	produits de départ	atmosphère	température	phase	paramètres	densité	observations
WEINTRAUB	(R409) 1909	B ₂ O ₃ + Mg						bore dit "de MOISSAN"
PASTERNAK	(R317) 1959	indexation en orthorhombique du spectre X de poudre			"B ₇ O"	a ₀ = 8,20Å b ₀ = 5,35Å c ₀ = 5,13Å	d _{calc} = 2,70 d _{obs} = 2,64	teneur calculée B ₆ ,6O (analyse du bore seul d'après RIZZO (R30))
RIZZO	(R82) 1960	bore β (40μm)	He + O ₂	1300°C	"B ₇ O"		d _{obs} = 2,62	
		bore	air	1100°C	"B ₇ O"		présence fortuite de platine pouvant catalyser la réaction	
		B ₂ O ₃ + Si		> 1100°C	"B ₇ O"			stable sous vide jusqu'à 1500°C
		B ₂ O ₃ + B	air	1100°C	"B ₇ O"			
LA PLACA	(R392) 1961	réindexation en rhomboédrique du spectre de PASTERNAK			B ₁₃ O ₂	a _h = 5,37Å c _h = 12,31Å	d _{calc} = 2,80	supposé contenir du B ₂ O ₃ résiduel
RIZZO	(R30) 1962	bore β ou amorphe	O ₂	1200-1500°C	B ₁₂ O ₂	a _h = 5,395Å c _h = 12,342Å	d _{obs} ≤ 2,62	mêmes paramètres, toute température
		B ₂ O ₃ + B	compression à chaud		B ₁₂ O ₂	d _{calc} = 2,59	d _{obs} ≤ 2,588	impuretés, un peu de bore β
		B ₂ O ₃ + B + 5% Si	compression à chaud		B ₁₂ O ₂			1 phase contenant 2,32 %m Si
TUGTEPE	(R328) 1962	poud. β ou amorphe	O ₂	600-900°C	B ₂ O ₃	pas de formation de sous oxyde		
ZUROVA	(R32) 1971	B ₂ O ₃ + B amorphe	pression	froid		a _h = 5,39Å c _h = 12,34Å	d _{calc} = 2,59 d _{obs} = 2,57	frittée à 11.10 ³ MPa sous forte contrainte de cisaillement
PETRAK	(R35) 1972	B ₂ O ₃ + B amorphe	compression à chaud 7 à 41 MPa		B ₁₂ O ₂	a _h = 5,386Å c _h = 12,326Å	d _{calc} = 2,602 d _{obs} = 2,600	frittage vers 1900°C-2000°C et 41 MPa, pendant 15mn à 30mn
RHODES	(R34) 1972	B ₂ O ₃ + B amorphe	compression à chaud		B ₁₂ O ₂	réaction vers 1200-1500°C		frittage vers 1900°C à 2000°C 28 MPa à 35 MPa
NOVAR	(R33) 1972	B ₂ O ₃ + B amorphe	compression à chaud 7 à 32 MPa		B ₁₂ O ₂	a _h = 5,385Å c _h = 12,325Å	d _{obs} = 2,480	réaction vers 1200-1500°C B _{11,65} O _{1,78} selon analyse & densité
HOLCOMBE	(R84) 1972 (R85)	ZnO (0,56μm) B amorphe (0,04μm)	argon	1200-1550°C	"B ₇ O"	pendant 4h	(1,4μm)	Zn < 800ppm
JEAN-BLAÏN	(R39) 1973 (R40) (R83)	bore β ou amorphe	O ₂	1250-1400°C	"B ₇ O"			catalyseur Pt (1/1000at.) nacelle en mullite
BILLS	(R31) 1976	B ₂ O ₃ + bore	argon	1400°C arc plasma		a _h de 5,331Å à 5,386Å c _h de 12,265Å à 12,341Å		stoechiométrie variable analyse (?) de 79,7 à 81 % B

* il s'agit de la phase supposée par l'auteur.

Tableau 2G : Différentes synthèses des sous oxyde de bore.

Toutes ces synthèses donnent un composé impur contenant selon les cas : Mg, Si, Zn, B₂O₃, Pt, qu'il faut éliminer par attaque chimique.

2311-Oxydation directe en présence de catalyseur.

23111-Méthode de JEAN BLAÏN.

L'oxydation directe du bore (rhomboédrique bêta ou amorphe) par l'oxygène se produit entre 1100°C et 1400°C (R30) (R82). Il semble que cette réaction ne puisse se produire qu'en présence de platine qui sert de catalyseur (R39) (R40) (R83). Mais bien que de la toile de platine posée à coté du bore ne produise pas d'effet, la présence fortuite du platine d'un

thermocouple, chez RIZZO semble expliquer ses résultats. JEAN-BLAIN et CUEILLERON (R39) ont fait l'étude systématique de cette préparation du sous oxyde de bore, qui a fait l'objet d'un brevet (R40). Elle consiste à mélanger une petite quantité de mousse de platine à un bore bêta commercial et à pratiquer une oxydation par l'oxygène entre 1250°C et 1400°C ; plus haut en température la formation de B_2O_3 volatil ne laisse plus subsister que du platine.

23112-Conditions opératoires utilisées.

Les réactifs utilisés sont indiqués au tableau 2H, la mousse de platine provient de chez PROLABO. Après broyage le bore est attaqué à l'acide chlorhydrique pour dissoudre les impuretés métalliques (acier provenant du broyage...) puis séché sous vide.

Le mélange est placé en tas dans la partie centrale d'un tube de mullite ($3Al_2O_3-SiO_2$), et chauffé dans un four tubulaire (Heraeus, 1500°C, résistor carborundum) sous un lent flux d'oxygène. La montée en température doit être lente car une réaction d'oxydation violente commence vers 600-700°C, avec la formation de B_2O_3 . Cette réaction très exothermique peut casser par choc thermique le tube de mullite si elle est trop rapide. La température est donc maintenue un moment autour de 600-700°C puis ensuite portée jusqu'à 1350-1450°C, toujours sous oxygène pendant 6 à 12h. La mullite ne réagit avec aucune des phases en présence : l'anhydride borique, le bore et le sous oxyde de bore, alors que l'alumine réagit et donne ($9Al_2O_3, 2B_2O_3$) (R39).

N°	Composition du mélange de départ.	température et durée de la réaction :	purification à ébullition	impuretés diffraction & fluo. X	teneur et densité
L1	290 mg mousse Pt 25 g bore Borax (98-99%)	3 h à 1450°C	H_2SO_4 15% 2 h	Pt	B_7O $d_{obs}=2,607$ $\pm 0,012$
L3	81 mg mousse Pt 5,5 g bore Borax (98-99%)	2,5 h à 1425°C		Pt Si	$B_{9,2}O, 86,15\% B$ $d_{obs}=2,52-2,48$ $\pm 0,016$

Tableau 2H : Synthèse de $B_{12}O_2$, oxydation du bore catalysée par le platine.

Le composé final est massif et adhérent à la mullite, il faut retirer (avec une scie diamantée) les inclusions de mullite dont on ne pourrait pas se débarrasser par voie chimique, comme d'ailleurs le bore résiduel. Il est ensuite broyé dans un mortier en acier de LABICHE. On élimine le platine et le borure de platine formé pendant la réaction, ainsi que le fer provenant du broyage, par traitement à l'acide sulfurique (15 % en volume) à l'ébullition sous reflux.

Pour la détermination des spectres X et IR, nous avons procédé à un broyage complémentaire afin d'obtenir des poudres suffisamment fines. La méthode n'est pas satisfaisante au niveau de la pureté, la dureté du sous oxyde est plus grande que celle d'un broyeur en carbure de tungstène, ce qui entraîne une pollution importante, décelable sur les spectres. On opère avec un broyeur en fer, et on purifie par traitement acide.

Le temps passé à haute température joue sur la teneur en oxygène : 12 heures à 1400°C donnent un produit final de formule brute " $B_{4,9}O$ " alors que 3 heures de préparation à la même température donnent " B_7O ".

2312-Réduction du sesquioxyde de bore (B_2O_3) par le bore.

La réduction du sesquioxyde de bore (B_2O_3) par le bore est possible sous argon vers 1400°C (R30) (R31). Cette réaction est surtout opérée sous charge, elle sera reprise en détails au §422.

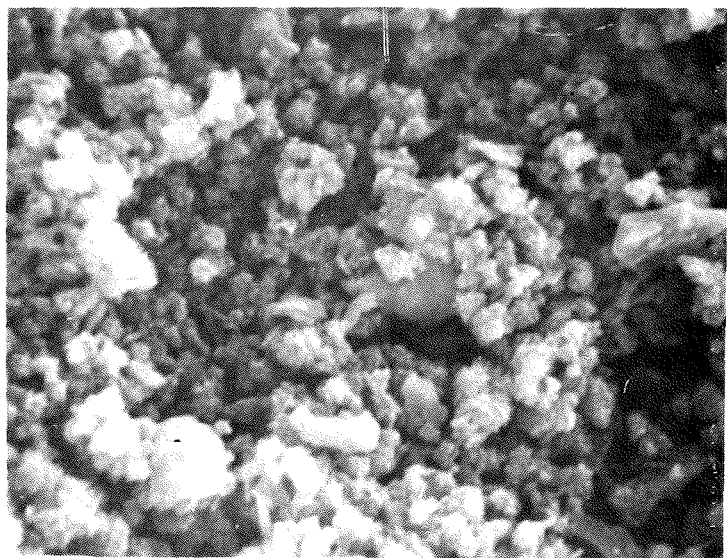
2313-Réduction de certains oxydes métalliques par le bore (R118).

Certains oxydes métalliques peuvent être réduits par le bore amorphe qui est plus réactif qu'un bore bêta à grosse granulométrie (R95). En plus de la réduction de l'oxyde de zinc qui est déjà connue (R84) (R85), on peut utiliser un certain nombre d'autres oxydes métalliques dans des conditions assez voisines comme le montre le tableau 2I.

N°	Composition du mélange de départ.	température et durée de la réaction	purification à ébullition	impuretés diffraction X fluorescence X	densité
T2	ZnO/6B	1300-1500°C (6h)	HCl : 5h	Zn, Si, Fe	
T3 T3'	MgO/6B 4g calcinée RP 6,5g B R.de H.	1350-1600°C (12h)	HCl : 5, 5h	Si, Fe, MgO	$d_{obs} = 2,49 \pm 0,1$
T4	SnO/6B 6,73g anhydre RP 3,24g B R.de H.	1300-1500°C (6, 5h)	HCl : 5h	Zn, Ni, Fe Mn, Ti, Ca Sn, K, Si	$d_{obs} = 2,510 \pm 0,03$
T11	Ga ₂ O ₃ /12B	1100-1600°C (2, 3h)	NaOH: 5, 5h	Ga, Si, Fe	$d_{obs} = 2,38 \pm 0,15$
T12	CdO/6B	1200-1440°C (4h)	HCl : 5h	Cd, Si, Fe traces de B	$d_{obs} = 2,48 \pm 0,02$

Tableau 2I : Synthèse du sous oxyde de bore par réduction d'oxydes métalliques.

La réduction de HgO par le bore est explosive (R87) et ne nous a pas permis d'obtenir du sous oxyde même après 5 heures de réaction entre 1100 et 1320°C. De même la réduction de la silice par le bore ne donne ni le sous oxyde ni le borure de silicium SiB₃ signalé par certains auteurs (R102). Par contre



10µm

10µm

Figure 2h : Poudre de sous oxyde de bore B₁₂O₂ préparée par réduction de ZnO par B, grossissement x3500.

dans la question controversée, (R88) (R90) (R91) (R92) (R93), de la réaction de la galline avec le bore nous avons pu montrer que la réduction opérée entre 1100 et 1600°C nous donne toujours du sous oxyde de bore. Un composé du type GaB₁₂ n'a pu être confirmé (R90) (R91) (R94) (R112). Les préparations de sous oxyde de bore par la réduction de SnO Ga₂O₃, CdO, sont nouvelles (R118), les impuretés sont éliminées par attaque chimique et ne sont pas décelables par spectrométrie X ou infrarouge.

2314-Réduction de l'oxyde de zinc par le bore.

La voie la plus économique, au niveau industriel, et la plus simple, au niveau laboratoire pour préparer plusieurs dizaines de grammes de poudre de sous oxyde,

semble être la réduction de l'oxyde de zinc par le bore (cf. tableau 2J). Nous avons utilisé du ZnO RP titrant 99,5% contenant comme impuretés : quelques 10 ppm de plomb, quelques ppm de fer et d'arsenic, des légers mais pas de manganèse.

La réduction de ZnO par le bore s'opère entre 1200 et 1550°C (R84) (R85) le mélange légèrement surstoéchiométrique en oxygène est comprimé à froid sous 2 tonnes/cm², dans une matrice en carbure de tungstène et des poinçons en acier (KOR), de façon à assurer un bon contact entre les réactifs. Les pastilles ainsi formées sont placées dans un four tubulaire à résistance de carbure de silicium, il est porté, sous courant d'argon, à 1400°C.

L'excès d'oxyde métallique permet la purification ultérieure de la poudre, il peut être en effet facilement éliminé par attaque chimique sélective, à l'acide chlorhydrique bouillant. Une attaque oxydante, H₂O₂ en présence d'acide nitrique, pourrait éliminer le bore résiduel mais aussi une partie du sous oxyde, ce qui ne permettrait pas de faire un bilan. Le zinc résiduel est décelable dans le produit brut par fluorescence X.

La figure 2h représente la poudre ainsi préparée (E5 du tableau 2J) avec un grossissement de 3500. L'étude approfondie des propriétés de ces poudres sera reprise au chapitre 6.

N°	Composition du mélange de départ.	réaction tempé. °C	durée h	impuretés diffract. & fluo. X		observations
T2	B RdeH amorphe ZnO Prolabo RP	1400°C	3			6,42g B / 8,14 g ZnO bon spectre X de B ₁₂ O ₂
E1	bore amorphe CERAC + ZnO RP (Argon U)	1200 à 1450°C	4,5		B _{5,9} O	d _{obs} = 2,42
E2		1470°C	5		B _{4,47} O	d _{obs} = 2,39
E3		1350°C	5		B _{5,4} O	d _{obs} = 2,37
E4		1200°C	9	0,15%Zn	B ₁₀ O	
E5		1400°C	6	0,3%Zn	B _{5,8} O	
E6		1500°C	4		B _{5,4} O	
E7		1400°C	6		B _{6,6} O	

Tableau 2J : Synthèse de B₁₂O₂, réduction de l'oxyde de zinc par le bore pour les caractéristiques des bore CERAC et Riedel de Haën (RdeH) voir Tab.2A.

24-Sous phosphure de bore.

Des monocristaux de B₁₂As₂ et B₁₂P₂ ont été obtenus, dans un creuset de BN, par SLACK (R334) en flux dans un bain de palladium à respectivement 1100°C et 1300°C.

Différentes synthèses du sous phosphure sont possibles (voir tableau 2K) : la dissociation du phosphure de bore BP, sous vide ou la synthèse à partir des éléments.

Nous avons obtenu du sous phosphure de bore à partir de phosphure de bore BP, chauffé à 1370°C sous vide (10⁻² à 10⁻⁴ torr) dynamique. Nous opérons selon la méthode de THEVENOT dans des nacelles d'alumine, placées à l'intérieur d'un tube de même nature, chauffé au moyen d'un four tubulaire avec résistor en carborundum pendant 3 heures (R327) (R448). Le produit obtenu contient moins de 2 % d'oxygène.

On peut écrire la dissociation : $12 \text{ BP} \longrightarrow \text{B}_{12}\text{P}_2 + \frac{5}{2} \text{P}_4$ (E 2.3)

auteurs	références	méthode, produits de départ	atm.	température	durée	phases obtenues	teneur	densité	a _h	c _h	
WILLIAMS	(R340) 1961	décomposition de BP	1 torr	au dessus de 1100°C		sous phosphore non identifié					
MATKOVICH	(R341) 1961	bore amorphe + phosphore d'alu.		1700°C		B ₁₃ P ₂	B _{6,4} P	d _{obs} =2,74	5,984	11,850	
PERET	(R414) 1964	bore amorphe + phosphore		1180-1600°C	1 h	B ₁₃ P ₂ 0,3-0,8% BP pour T 1250°C	B _{6,5} P à B _{6,7} P	d _{obs} =2,76	5,963 a _r =5,231	11,815 α=69,50	
		B amorphe + Zn ₃ P ₂ (13/1,25 mol) creuset graphite	Ar	1500-1600°C	1 h	B ₁₃ P ₂ 0,3-0,8%	B _{6,2} P à B _{6,3} P				
		Bore amorphe, BP et P en flux dans Al, creuset graphite	Ar	1650°C	1 h	monocristaux B ₁₃ P ₂ , 0,5%Si					
ECONOMY	(R296) 1964	décomposition de BP	Ar	1600°C	5-10 mn	B ₁₂ P ₂		d _{obs} =2,6	5,98	11,87	
		décomposition de B ₁₂ P ₂	Ar	1800°C				d _{obs} =2,50			
BURMEISTER	(R411) 1967	B en flux dans Ni + PH ₃	P: 3,8t	1300°C	3 h	monocristaux B ₁₂ P ₂		d _{obs} =2,584 à 2,594	5,984 d _{th} =2,62	11,850	
		BBr ₃ +P ₂ +H ₂ , B/Pmole = 1,4, sur monocrist. B ₁₂ P ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, Si	2.10 ⁻⁵ mole/mn	1250°C			32,4m%P				
CUEILLERON	(R448) 1965	décomposition de BP	vide	vers 1300°C		B ₁₃ P ₂		d _{obs} =2,50			
THEVENOT	(R327) 1968	B+P (5/1 at.)	Ar	1600°C	5-10mn	B ₁₂ P ₂		d _{obs} =2,60	5,98	11,85	
PLOOG	(R413) 1972	réduction BBr ₃ et PBr ₃ par H ₂	P/B mole= 45	9 lH ₂ /h	1150°C		B ₁₂ B ₂ (B _{0,7} P _{0,3})	B ₄₈ P	d _{obs} =2,42	a _h = 5,83	c=11,71
			P/B mole= 15	9 lH ₂ /h			B ₁₂ B ₂ (B _{0,45} P _{0,55})	B ₂₆ P	d _{cal} =2,43	a _r = 5,15	α=68,90
			P/B mole= 5	9 lH ₂ /h			B ₁₂ BP(B _{0,9} P _{0,1})	B ₁₂ P	d _{obs} =2,47	a _h = 5,84	c=11,75
			P/B mole= 2	9 lH ₂ /h			B ₁₂ BP(B _{0,5} P _{0,5})	B ₉ P	d _{cal} =2,48	a _r = 5,17	α=68,92
									d _{obs} =2,48	a _h = 5,97	c=11,94
								d _{cal} =2,49	a _r = 5,26	α=69,08	
								d _{obs} =2,56	a _h = 5,99	c=11,98	
								d _{cal} =2,57	a _r = 5,29	α=69,80	
RUFORD	(R412) 1973	décomposition de BP	He	vers 1450°C	35-40mn	sous phosphore					
AMBERGER	(R292) 1974	réduction BBr ₃ et PBr ₃ par H ₂		1600°C		un monocristal B ₁₂ (P _{1,36} B _{0,64})	B _{16,2} P à B _{8,6} P	d _{obs} =2,40 d _{obs} =2,56	5,964 a _r =5,231	11,814 α=69,51	
TARIGAWA	(R183) 1977	croissance épitaxique B ₂ H ₆ -PH ₃ -H ₂ sur Si				monocristal					

Tableau 2K : Différentes méthodes de synthèse du sous phosphure de bore.

25-Sous arsénure de bore.

Différentes réactions sont possibles, pour préparer du sous arsénure de bore en poudre (voir tableau 2L) :

* la réaction du chlorure de bore sur l'arsénure de zinc donne un mélange d'arsénure, de sous arsénure de bore et de l'arsenic libre (R327),

* la dissociation de l'arsénure de bore BAs, en tube scellé sous vide (R327) ou sous argon (R296).

* lors du transport de BAs par l'iode (R301), dans un tube de silice scellé contenant du bore bêta et de l'arsenic, on récupère dans les parties chaudes et froides respectivement B₁₂As₂ et BAs.

auteurs	références	méthode, produits de départ	atm.	température	phases obtenues	teneur	densité	n_h	n_v
PERRI	(R339) 1958	décomposition de BAS	1 torr	au dessus de 920°C	indexées en orthorhombique	B ₆ As à B ₇ As			
WILLIAMS	(R340) 1961	décomposition de BAS	1 torr	au dessus de 1100°C		B ₆ As à B ₇ As			
LA PLACA	(R392) 1961	Id PERRI réindexé dans le système hexagonal			"B ₁₃ As ₂ "			6,142	11,892
ECONOMY	(R296) 1964	décomposition de BAS	Ar	1200-1400°C	BAs+B ₁₂ As ₂		$d_{obs} = 3,7$		
ELISEEV	(R343) 1964	bore amorphe et As 2,5 à 45 % As	tube scellé	1100°C	B ₁₂ As ₂ cristaux	5% C	$d_{obs} = 3$	5,99	11,60
CUEILLERON THIEVENOT	(R447) 1965 (R327) 1968	BCl ₃ et arsénure de zinc		600-1000°C	B ₁₂ As ₂	B ₆ As	$d_{obs} = 3,53$ $d_{calc} = 3,58$	6,1265 $a_c = 5,307$	11,8679 $\alpha = 70,51$
SLACK	(R334) 1971	décomposition de BAS	tube scellé	800-900°C 20°C	As+B ₁₂ As ₂	B ₆ As à B ₁₃ As ₂			
BUFORD	(R412) 1973	B+As en flux dans Pd	creuset de RN	1100°C 1300°C ?	monocristaux				
AMBERGER	(R344) 1976	réduction de BCl ₃ et AsCl ₃ par H ₂		1100°C	86% B ₁₂ As ₂				
BOUX	(R301) 1976	transport par I ₂ , BB + AS	tube scellé	1350-1500°C 88(900°C) As(620°C)	un monocristal B ₁₂ (As _{1,77} B _{0,23})	B _{7,5} As à B _{6,9} As	$d_{obs} = 3,38$ $d_{obs} = 3,52$	6,139 $a_c = 5,337$	11,970 $\alpha = 70,22$

Tableau 2L : Différentes méthodes de synthèse du sous arséniure de bore.

Nous avons utilisé deux types de préparation, l'une mettant en jeu de l'arséniure de zinc, l'autre les éléments bore et arsenic.

Si l'on fait réagir du chlorure de bore sur l'arséniure de zinc entre 600 et 1000°C on obtient un mélange d'arséniure, de sous arséniure de bore et de l'arsenic libre. De ce mélange, traité avec de l'acide nitrique à l'ébullition, on isole le sous arséniure de bore (le dosage stoechiométrique donne B/As = 6,2-6,3 ; teneur en oxygène 1,3 %). Le spectre d'absorption infra rouge du produit est médiocre (R327).

Lorsqu'on place de l'arséniure de bore BAS, en tube de silice scellé sous vide, chauffé à une extrémité à 800-900°C, l'autre extrémité sortant du four et voisine de l'ambiante, pendant 6h, on obtient du sous arséniure de bore

bien défini par ses spectres d'absorption IR et de diffraction X, mais qui contient de l'arsenic libre d'après HILLEL (R336). ECONOMY (R296) a obtenu $B_{12}As_2$ en décomposant BAS vers 1200-1400°C sous argon, mais la décomposition est incomplète.

A noter qu'en chauffant BAS jusqu'à 610°C, sous vide dynamique, on n'obtient pas de sous arséniure de bore (R327), mais on élimine l'arsenic libre.

Nous avons mis au point la seconde méthode à propos de l'étude du transport chimique de BAS par l'iode (R301)(R195) dans un four bitherme. Dans un tube de silice scellé sous vide (longueur 25 cm, diamètre 2,5 cm) on place 2g de bore bêta (dans la partie du four chauffée à 900°C), 20g d'arsenic (partie chauffée à 620°C) et 0,48 g d'iode assurant le transport. Après 2 mois de traitement, on récupère d'une part 2,2 g d'arséniure de bore BAS et 13,8 g d'arsenic dans la partie froide du tube, et d'autre part 1,8 g de sous arséniure de bore dans la partie chaude du tube, le reste étant dispersé dans le tube. $B_{12}As_2$ est bien caractérisé par ses spectres d'absorption IR et de diffraction X.

Si cette fois le produit semble exempt d'arsenic libre, on ne peut pas affirmer qu'il ne contienne pas du bore libre, lequel, en faible teneur, n'est pas décelable par les méthodes connues, chimiques et spectrographiques X ou IR. Les rapports atomiques donnés au tableau 2M ont été déterminés par analyse chimique (R56), mais du fait des difficultés d'attaque et de mise en solution, la somme B + M (M=P,As) n'atteint souvent que 90%.

produit		hexagonal		rhomboédrique			densité		phases obtenues	rapport atomique B/P,As
		a _h	c _h	a _r	α	V _r	d _{th}	d _{mes}		
B ₁₂ P ₂	1976	5,996	11,807	5,241	69,775	122,54	2,7	2,5 ± 0,1	B ₁₂ P ₂ +BP	
	1977	5,987	11,844	5,247	69,563	122,53	2,7	2,4 ± 0,2	B ₁₂ P ₂	6,11
B ₁₂ As ₂	1975	6,138	11,889	5,316	70,522	129,32	3,5	3,0 ± 0,1	B ₁₂ As ₂	6,4
	1977	6,133	11,880	5,312	70,518	129,00	3,5	2,94±0,3	B ₁₂ As ₂	7,4

Tableau 2M : Phases obtenues, paramètres de maille et analyses des sous phosphures et sous arséniures de bore.
d'après films DEBYE SCHERRER (D) cf. §121, et (R56)

26-Spectres d'absorption infrarouge du bore alpha et des phases isomorphes B₁₃C₂, B₁₂O₂, "B₁₂P₂", "B₁₂As₂".

261-L'approche théorique de l'absorption infrarouge.

Certaines vibrations de liaisons des composés peuvent être mises en évidence par spectrométrie infra-rouge d'absorption de poudre, ces modes de vibration sont dits actifs en IR. Si les liaisons de molécules isolées, ou en interaction faibles, comme dans les liquides ou les gaz, donnent des spectres bien résolus qui permettent des dosages quantitatifs, il n'en est pas de même pour les solides qui donnent une absorption continue, c'est à dire une forte ligne de base. On est alors obligé d'opérer avec un atténuateur qui ne permet pas une interprétation quantitative. Mais la fréquence et l'intensité relative des bandes d'absorption permet tout de même des résultats semi-quantitatifs sur les liaisons elles mêmes, complétant les études cristallographiques.

Plusieurs approches complémentaires permettent l'attribution des bandes d'absorption à telle ou telle liaison :

* Une approche théorique sur la base d'un modèle simplifié de la molécule qui nécessite la connaissance des paramètres cristallins (distances interatomiques) et des constances de force des liaisons. Ces calculs permettent de

donner des valeurs théoriques des fréquences de vibration, et de tester des hypothèses telles que des défauts d'occupation ou de position des atomes. Ce type de calcul a été fait par BECHER (R194) (R110) (R106) pour les différents composés isotypiques du bore alpha.

* La comparaison des spectres de composés de structure proche ou dans lesquels on retrouve le même type de liaison permet de lever certaines ambiguïtés sur l'attribution des bandes d'absorption et de simplifier la construction théorique précédente. Cette méthode comparative donne tout son sens à une étude globale des composés de la famille du bore alpha.

* Pour le même composé, l'utilisation d'éléments de compositions isotopiques différentes entraîne un déplacement des bandes du fait de la variation de masse des noyaux atomiques qui modifie la fréquence de vibration.

262-Spectre de la phase rhomboédrique alpha.

Nous donnons les spectres du bore rhomboédrique alpha préparé selon les deux méthodes citées : dissociation de BI_3 et réduction du tribromure de bore par l'hydrogène (§22) (R24). Les amas de bore obtenus par la première méthode sont formés de microcristaux, peu adhérents les uns aux autres et donnent des spectres bien résolus de diffraction X (R189), RAMAN (R203) (figure 2i). Ce

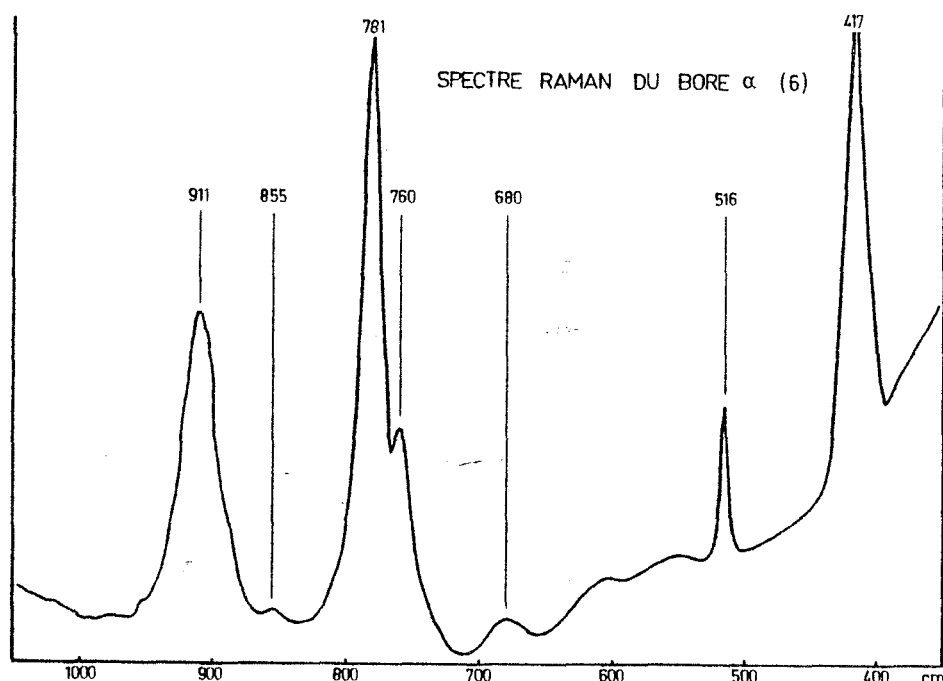


Figure 2i : Spectre RAMAN du bore alpha

dernier est assez proche de celui que RICHTER et PLOOG (R203) ont donné pour un monocristal. Les fréquences observées à 516, 680, 760, 781, 855 et 911 cm^{-1} sont légèrement décalées par rapport à ces auteurs 524, 693, 776, 796, 872 et 931 cm^{-1} ; ils observent en plus des pics à 587 et 710 cm^{-1} mais pas celui que nous avons observé à 417 cm^{-1} .

La réduction du tribromure de bore par l'hydrogène (R57) donne un bore de pureté supérieure à 98%. Les deux méthodes donnent des spectres d'absorption infra-rouge identiques ce qui permet d'écarter la présence d'impuretés inhérentes à la synthèse, sauf la silice et des composés d'oxydation (B_2O_3 H_3BO_3) et de nitruration (BN) ultérieurs ex-situ à l'air. Nous avons observé en effet que le bore alpha préparé est très divisé et très réactif, en particulier il s'oxyde facilement à l'air et

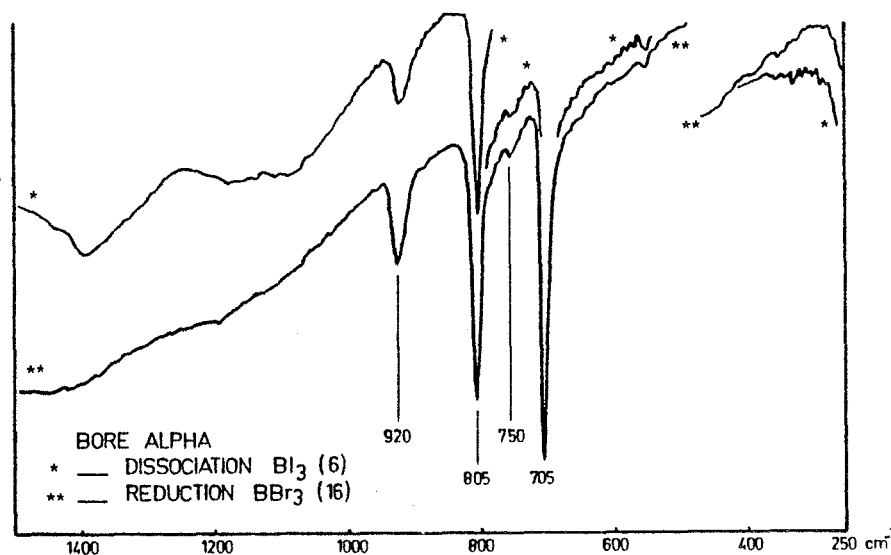


Figure 2j : Spectre IR du bore alpha

se recouvre d'acide borique, que l'on peut éliminer avec du méthanol (on ne décèle pas de sous-oxyde B_6O (R106)).

Nous avons porté sur la figure 2j les spectres d'absorption infra-rouge des bores alpha (6) et (16) obtenus respectivement par dissociation de BI_3 et réduction de BBr_3 par H_2 (cf. tableaux 2D et 2F). Les spectres IR donnés dans la littérature sont assez différents (R194) (R207) (R204) (R205). Aux deux bandes caractéristiques à 705 et 805 cm^{-1} (R194) (R204) (R205) (R207), il faut ajouter une bande un peu plus large à 920 cm^{-1} (R205) (R206), et vraisemblablement une bande faible à 750 cm^{-1} signalée (R206) (R207), qui se trouve à la même longueur d'onde que la vibration de l'icosaèdre isolé dans ($B_{12}H_{12}$) (R194) (R204), qui existe aussi dans nos spectres de bore bêta. Par contre les bandes beaucoup plus faibles signalées par GOLIKOVA (R205) sont plutôt à attribuer à des impuretés : d'une part à 548 et 1200 cm^{-1} pour l'acide borique (bandes que nous avons également parfois observées), et d'autre part à 1080 cm^{-1} pour la silice.

Les deux bandes majeures de spectre d'absorption du bore alpha à 705 et 805 cm^{-1} ont déjà été signalées par BECHER (R194), elles se retrouvent sur les spectres de bore tétragonal alpha et BeB_{12} , ces phases étant obtenues à partir de poudre de bore alpha sans croissance des grains. Ces comparaisons ainsi qu'une approche théorique ont permis à BECHER d'attribuer les deux raies au dédoublement d'une bande située à 750 cm^{-1} , vibration des icosaèdres B_{12} (R194). Les liaisons intericosaédriques radiales sont inactives en infra-rouge.

263-Interprétation des spectres de $B_{13}C_2$, $B_{12}O_2$, " $B_{12}P_2$ ", " $B_{12}As_2$ ".

2631-Le carbure de bore.

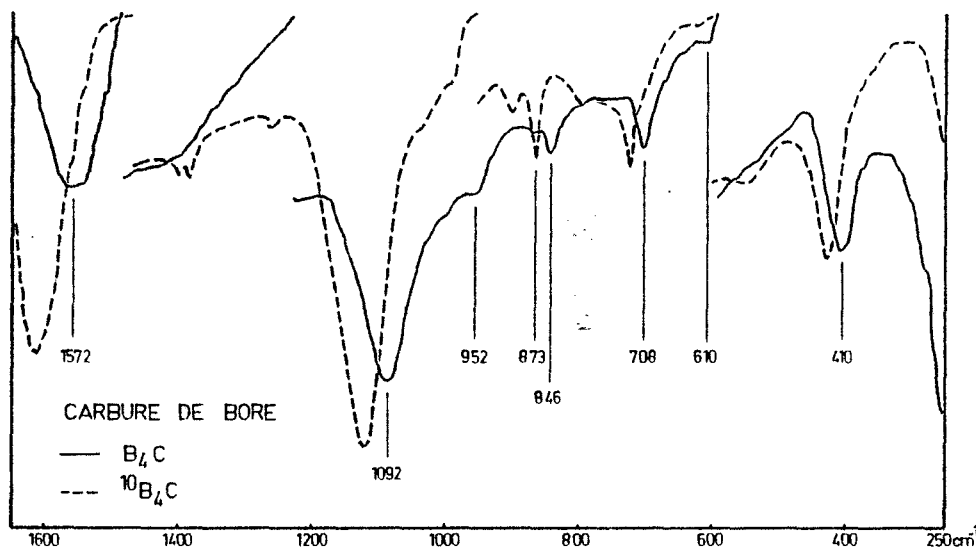


Figure 2k : Spectre IR du carbure de bore.

Poursuivant cette étude BECHER et THEVENOT (R106) ont donné des spectres des divers composés isotopiques du bore alpha. Les spectres du carbure de bore donnés dans la littérature sont très mal résolus et donnent une absorption quasi continue entre 1600 et 4000 cm^{-1} sans mettre en évidence des maxima. Par contre ces auteurs puis BOUCHACOURT (R239) (R243) ont préparé

des poudres fines de composition parfaitement contrôlée, dans le domaine de la phase B_4C - $B_{10,5}C$, mettant en évidence un grand nombre de pics en dessous de 1650 cm^{-1} (figure 2k). La raie à 1600 cm^{-1} doit être attribuée à la vibration de valence ν_a C-B-C du fait des liaisons courtes et de fortes constantes de force. L'étude des phases enrichies en carbone 13 et en bore 10 montrent un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques, les déplacements de cette raie montrant qu'il s'agit bien d'une chaîne C-B-C (R106). En étudiant les déplacements isotopiques BECHER lève certaines ambiguïtés d'indexation.

2632-Le sous oxyde de bore : $B_{12}O_2$.

Par comparaison le spectre du sous-oxyde plus simple ne donne pas de pic d'absorption au-dessus de 1200 cm^{-1} (figure 2l). Ce fait vérifie que les atomes d'oxygène sont seuls sur la diagonale. Pour des considérations d'encombrement, de distance atomique et de densité électronique, les deux atomes d'oxygène ne sont pas liés contrairement au cas des composés $B_{12}As_2$ et $B_{12}P_2$.

B ₁₂ O ₂	fréq. calc.	226 cm ⁻¹		352 cm ⁻¹	430 cm ⁻¹	501 cm ⁻¹		683 cm ⁻¹	727 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	910 cm ⁻¹	1082 cm ⁻¹
	groupe	A _{2u} (85) δ _g OB ₃		E _u (75) ν ₂ B ₁₂	E _u (100) ν ₅ B ₁₂	E _u (54) ν ₄ B ₁₂		E _u (44) ν ₁ B ₁₂	A _{2u} (86) ν ₁ B ₁₂	A _{2u} , E _u (99)	A _{2u} (75) ν _g OB ₃	E _u (75) ν _a OB ₃
	intensité en %	A _{2u} (15) ν ₂ B ₁₂		E _u (18) ν ₄ B ₁₂		E _u (17) ν ₁ B ₁₂		E _u (18) ν _a OB ₃	A _{2u} (08) ν _g OB ₃	ν ₃ B ₁₂	A _{2u} (12) ν ₁ B ₁₂	E _u (26) ν ₁ B ₁₂
	liaison			E _u (05) δ _a OB ₃		E _u (10) ν ₂ B ₁₂		E _u (39) δ _a OB ₃			A _{2u} (13) ν ₂ B ₁₂	
	fréq. mes.					411 cm ⁻¹		* 714 cm ⁻¹ + épaul.		782 cm ⁻¹	882 cm ⁻¹	1070 cm ⁻¹
B ₄ C	fréq. mes.					410 cm ⁻¹		703 cm ⁻¹			842 cm ⁻¹	1085 cm ⁻¹
B ₁₂ P ₂	fréq. calc.	124 cm ⁻¹	307 cm ⁻¹	457 cm ⁻¹	430 cm ⁻¹	518 cm ⁻¹	621 cm ⁻¹	844 cm ⁻¹	761 cm ⁻¹	798 cm ⁻¹		
	groupe	A _{2u} (67) δ _g PB ₃	E _u (60) ν ₂ B ₁₂	E _u (63) ν ₄ B ₁₂	E _u (100) ν ₅ B ₁₂	E _u (32) ν _a PB ₃	A _{2u} (57) ν _g PB ₃	E _u (70) ν ₁ B ₁₂	A _{2u} (89) ν ₁ B ₁₂	A _{2u} , E _u (99)		
	intensité en %	A _{2u} (23) ν ₂ B ₁₂	E _u (16) ν _a PB ₃	E _u (06) ν ₁ B ₁₂		E _u (19) δ _a PB ₃	A _{2u} (32) ν ₂ B ₁₂	E _u (29) ν _a PB ₃	A _{2u} (09) ν _g PB ₃	ν ₃ B ₁₂		
	liaison		E _u (12) δ _a PB ₃	E _u (09) ν _a PB ₃		E _u (15) ν ₁ B ₁₂	A _{2u} (10) ν ₁ B ₁₂					
	fréq. mes.		340 cm ⁻¹	462 cm ⁻¹		503 cm ⁻¹	610 cm ⁻¹	860 cm ⁻¹	766 cm ⁻¹	808 cm ⁻¹		
B ₁₂ P ₂	fréq. mes.		338 cm ⁻¹	462 cm ⁻¹		502 cm ⁻¹	610 cm ⁻¹	860 cm ⁻¹	768 cm ⁻¹	808 cm ⁻¹	923 cm ⁻¹	984 cm ⁻¹
B ₁₂ As ₂		A _{2u} : δ BX	E _u : ν BX	E _u : ν ₂ B ₁₂	E _u : ν ₅ B ₁₂	E _u : ν ₄ B ₁₂	A _{2u} : ν BX	E _u : ν ₁ B ₁₂	A _{2u} : ν ₁ B ₁₂	A _{2u} , E _u : ν ₃ B ₁₂	A _{2u} : ν B<	E _u : ν B<
	fréq. calc.	90 cm ⁻¹	250 cm ⁻¹	446 cm ⁻¹	430 cm ⁻¹	473 cm ⁻¹	586 cm ⁻¹	820 cm ⁻¹	756 cm ⁻¹	797 cm ⁻¹		
	fréq. mes.		238 cm ⁻¹	376 cm ⁻¹		467 cm ⁻¹	579 cm ⁻¹	827 cm ⁻¹	740 cm ⁻¹	780 cm ⁻¹	896 cm ⁻¹	970 cm ⁻¹

Tableau 2N : comparaison des attributions des vibrations IR des composés :
B₁₂O₂, B₁₂CBC, B₁₂P₂ et B₁₂As₂

Les données de la première partie du tableau sont tirées d'une étude de BECHER de 1974 (R106), dans une communication personnelle postérieure (23-2-80) BECHER réattribue ces bandes du sous-oxyde à 714 et 782 cm⁻¹ après comparaison avec les spectres de B₁₂As₂ et de B₁₂P₂. La seconde partie du tableau est tirée d'une étude de BECHER de 1980 (R110).

Dans un premier temps il supposait en effet que la déformation des B₁₂ n'était pas suffisante pour rendre active la vibration ν₃B₁₂(A_{2u}). Cette vibration est en effet inactive pour l'icosaèdre isolé mais quand celui ci entre dans le réseau rhomboédrique, la symétrie R_{3M} entraîne une distorsion des B₁₂, plus cette distorsion est grande plus cette vibration donne un pic intense. Or elle est présente dans les spectres des sous phosphures et arséniures, la déformation est plus faible dans B₁₂O₂ mais suffisante pour donner une bande d'absorption IR. Pour B₁₂CBC les liaisons dans les icosaèdres varient de 1,77 à 1,82 Å, pour B₁₂As₂ entre 1,74 et 1,88 Å c'est-à-dire beaucoup plus (R110).

Pour le carbure de bore il faut rajouter des bandes à : 605 cm⁻¹, 865 cm⁻¹ bore central de la chaîne décalé, 945 cm⁻¹ bore tétracoordonné substitué en bout de chaîne CBC et 1560 cm⁻¹ attribué à la vibration de valence ν_aC-B-C, qui n'existent pas pour B₁₂O₂ (R106).

Pour le sous phosphure de bore il faut rajouter des bandes à : 923 cm⁻¹ et 984 cm⁻¹ attribuées à une liaison B< (respectivement A_{2u} et E_u) et 1014 cm⁻¹ attribuée à un "satellite ¹⁰B", non indiquée dans le tableau (R106) et une bande à 1090 cm⁻¹ non attribuée.

Pour le sous arséniure de bore il faut rajouter des bandes à : 896 cm⁻¹ et 970 cm⁻¹ attribuées à une liaison B< (respectivement A_{2u} et E_u) et 995 cm⁻¹ attribuée à un "satellite ¹⁰B", non indiquée dans le tableau (R106).

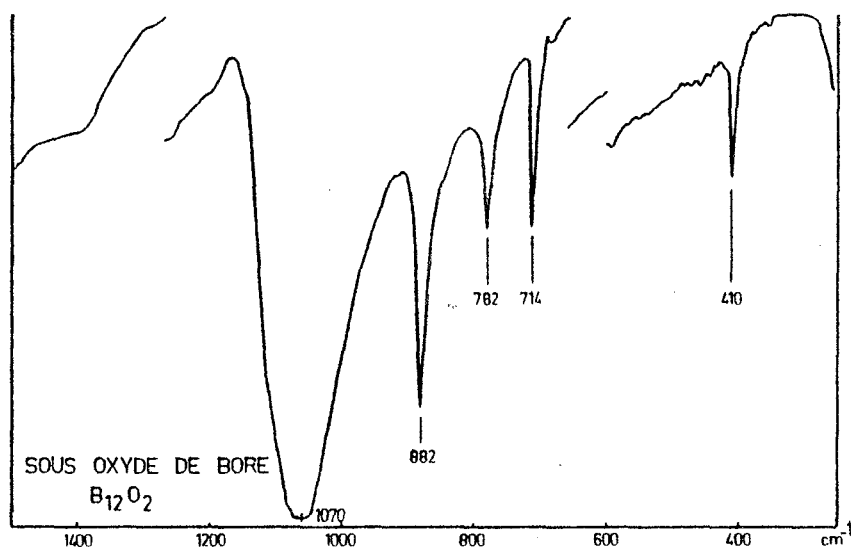


Figure 21 : Spectre IR du sous oxyde de bore

2633-Les sous phosphures et sous arséniure de bore : " $B_{12}P_2$ ", " $B_{12}As_2$ ".

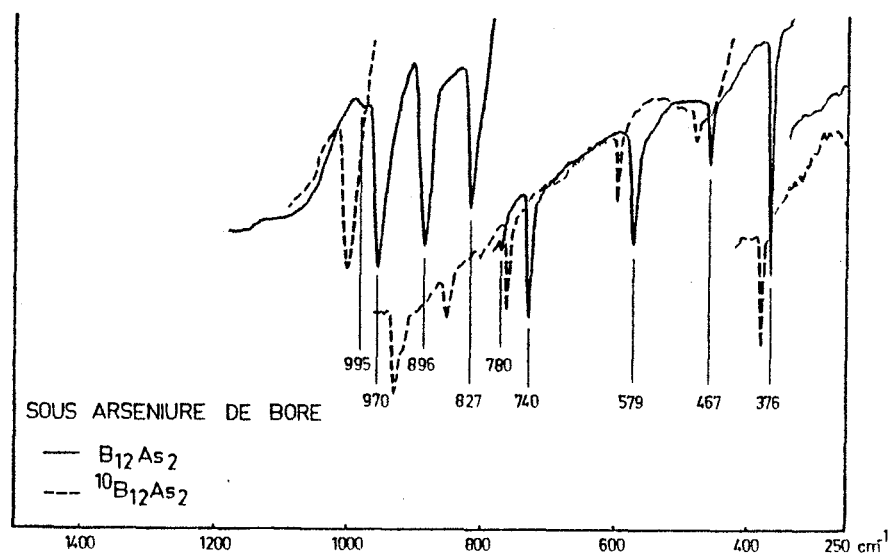


Figure 2m : Spectre IR du sous arséniure de bore.

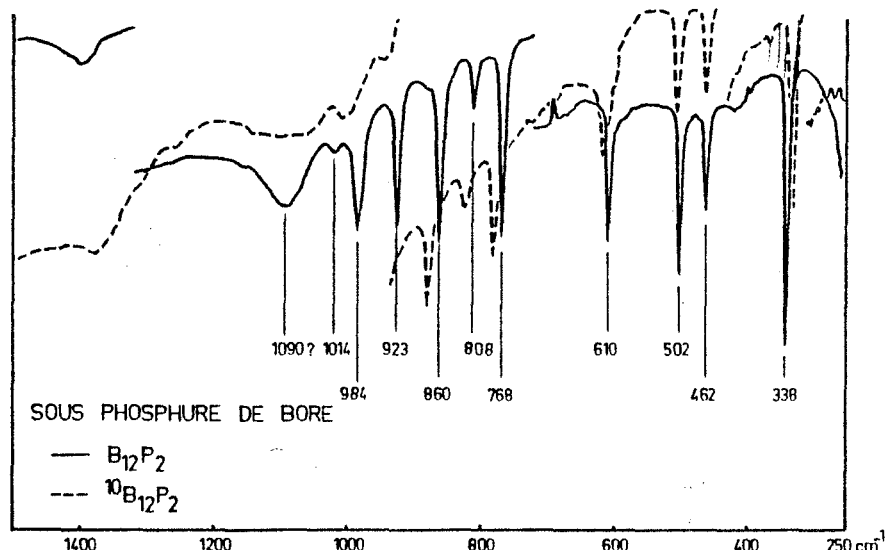


Figure 2n : Spectre IR du sous phosphure de bore.

BECHER a fait un calcul théorique, analyse de coordination normale de vibrations actives en IR pour attribuer les bandes de $B_{12}O_2$ (R106). Mais aucun essai de déplacement isotopique n'ayant été fait pour le sous oxyde, nous ne pouvons pas trancher sur l'attribution univoque des bandes, les intensités théoriques ont été indiquées (voir tableau 2N) la contribution la plus importante étant placée en premier.

Pour les composés $B_{12}As_2$ et $B_{12}P_2$ la structure est identique mais contrairement au sous-oxyde les atomes sont liés entre eux, la longueur de la liaison P-P est 2,22 Å ce qui exclut P-B-P (R292) (R302) (cf §03). Les spectres sont donnés sur les figures 2m et 2n. Une première attribution a été faite en 1974 par BECHER (R106) sur la base d'un calcul théorique. AMBERGER et RAUH (R292) (R344) (voir §0341) proposent un désordre important avec des lacunes de phosphore et d'arsenic occupées par des atomes de bore, substitution plus importante dans le cas du phosphure que pour l'arséniure. La préparation de composés enrichis en isotope ^{10}B nous permet d'étudier la modification du spectre et de lever les ambiguïtés d'attribution (R110) (voir tableau 2O). Les

calculs de BECHER conduisent à une valeur voisine de 10 % de substitution de bore au phosphore et à l'arsenic. Les deux vibrations les plus hautes (voir tableau 20) à 896 et 970 pour $B_{12}As_2$ et 984 et 923 cm^{-1} pour $B_{12}P_2$ sont à attribuer à ces atomes.

Il manque la raie $BX(A_{2u})$ qui devrait être située à 124 cm^{-1} et 90 cm^{-1} respectivement pour $B_{12}P_2$ et $B_{12}As_2$ qui est en dehors de l'intervalle de mesure (R110). Par ailleurs la bande $\nu_5 B_{12}(E_u)$ calculée vers 430 cm^{-1} pour les deux phases ne donne pas de raie visible.

fréquence		E_u ν_{BX}	E_u $\nu_2 B_{12}$	E_u $\nu_4 B_{12}$	A_{2u} ν_{BX}	A_{2u} $\nu_1 B_{12}$	A_{2u}, E_u $\nu_3 B_{12}$	E_u $\nu_1 B_{12}$	A_{2u} $\nu_{B\leq}$	E_u $\nu_{B\leq}$	
$B_{12}P_2$	calculée isotope B naturel		307	457	518	621	761	798	844		
	mesurée échantillon 20-4-77		338	460,5	500	609,5	767	808	858,5	922	981
	mesurée échantillon 9,5		339,5	461	499,5	610	768		861	924,5	982,5
	mesurée échantillon $^{10}B_{12}P_2$		340	467	513	627	792	834	887,5	953	1019,5
	écart ($^{10}B_{12}P_2$)-(B $_{12}P_2$)	absolu	2	6,5	13	17,5	25	26	29	31	38,5
		relatif %	0,6 %	1,4 %	2,6 %	2,9 %	3,3 %	3,2 %	3,4 %	3,4 %	3,8 %
$B_{12}As_2$	calculée isotope B naturel		250	446	473	586	756	797	820		
	mesurée échantillon trans.1			377	467	577	740	779	828,5	896	967
	mesurée échantillon $^{10}B_{12}As_2$			386	482	603	768	808	859	938	1012
	écart ($^{10}B_{12}As_2$)-(B $_{12}As_2$)	absolu		9	15	26	28	29	30,5	42	45
		relatif %		2,4 %	3,2 %	4,5 %	3,8 %	3,7 %	3,7 %	4,7 %	4,7 %

Tableau 20 : Comparaison des spectres d'absorption infrarouge de $B_{12}P_2$ et $B_{12}As_2$, isotopes de B naturels et enrichis en ^{10}B (en $cm^{-1} \pm 2$)

Compte tenu des difficultés d'analyse, les valeurs des rapports atomiques portées au tableau 2M sont globalement cohérentes avec les résultats de BECHER, la formulation $B_{12}B_{0,2}X_{1,8}$ ($X=P, As$) donne en effet un rapport atomique de 6,78. Mais les densités théoriques calculées, à partir de cette formule et des paramètres de maille, sont respectivement de 2,54 et 3,42 c'est à dire supérieures aux valeurs mesurées : 2,4 et 3.

2634-Conclusion.

Nos valeurs d'analyse stoechiométrique, de densité et de paramètres de maille, tendraient donc à vérifier l'excès de bore par rapport à la formulation classique de $B_{12}X_2$, ce qui est cohérent avec la substitution du bore aux atomes de phosphore et d'arsenic proposée par BECHER.

Nous reprendrons plus en détail, au chapitre 65, les résultats concernant la phase sous oxyde.

CHAPITRE III

PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS MASSIFS
PAR COMPRESSION A CHAUD : LA TECHNIQUE

3-Préparation d'échantillons massifs par compression à chaud : la technique.

31-Introduction : problèmes de frittage.

311-La compression à chaud .

Le frittage est un traitement thermique qui permet d'augmenter la densité d'un aggloméré de poudres, à une température inférieure à celle de la fusion. Quand on joue seulement sur la température il s'agit de frittage naturel. Les forces qui conduisent à la densification sont liées à la tension superficielle : le système pore-matière évolue spontanément vers un état de stabilité plus grande en diminuant son énergie de surface, c'est à dire la surface des particules (identique à celle des pores).

Dans de nombreux cas le frittage naturel n'est pas possible : les forces de tension superficielle ne sont pas assez grandes pour déformer les particules de matière, le produit se décompose ou change de phase avant d'atteindre la température à laquelle la déformation pourrait avoir lieu. On peut alors ajouter des adjuvants en faibles quantités rendant possible le frittage : c'est le frittage activé. Si l'on fait dans la même opération une réaction et la densification il s'agit de frittage réactif. Enfin on peut opérer sous pression, c'est cette méthode : compression à chaud ou frittage sous charge, qui fera l'objet de la présente étude. Dans ce cas la pression est supérieure à quelques dizaines de mégapascal MPa (*), ce sont les forces de pression qui prennent le pas sur les forces capillaires pour assurer la densification.

La compression à chaud permet d'obtenir des phases denses que l'on ne pourrait pas obtenir par d'autres méthodes, comme c'est le cas pour certains carbures, borures, nitrures pour lesquels un des composants a une forte tension de vapeur (R130) et plus particulièrement pour le sous oxyde de bore qui libère son oxygène dès 1200° (S652) bien avant que puisse se produire le frittage naturel. Dans tous les cas le frittage sous charge permet de densifier, plus rapidement et à plus basse température, en limitant la croissance des grains qui détériore les propriétés mécaniques (R130) (R374). Il rompt en effet la relation qui existe, en frittage naturel, entre densification et croissance des grains, relation qui vient que ces deux phénomènes mettent en jeu une force de même nature : la tension superficielle. Les comprimés à chaud ont de meilleures caractéristiques mécaniques (module à la rupture), comme MURRAY le signalait déjà en 1954 (R2) mais aussi thermiques, électriques, optiques, magnétiques, d'aspect de surface et de résistance à l'usure (R130) tenue aux chocs thermiques du fait de la faible taille des grains (R428). Ils peuvent être considérés comme représentant la limite supérieure de ces caractéristiques, supérieure à celle d'échantillons identiques que l'on pourrait obtenir par d'autres méthodes (frittage naturel avec ou sans adjuvant, fusion/cristallisation ..).

Le frittage sous charge peut faire l'objet de deux techniques différentes : le frittage isostatique à chaud (HIP) et le frittage uniaxial. La grande différence consiste dans une répartition plus homogène de la pression en frittage isostatique, et donc une meilleure homogénéité de la densité. Dans le cas du frittage isostatique le produit, protégé par une enveloppe adéquate, est plongé dans un gaz (argon le plus souvent) qui transmet une pression de 200 à 250 MPa, de façon régulière sur toute la surface de l'échantillon, la température peut atteindre selon les cas 1100°C à 2000°C ; au niveau industriel cette technique permet le frittage de pièces préformées et le plus souvent métalliques. Mis à part le cas des très hautes pressions (diamant) c'est le frittage uniaxial le plus répandu, il met en jeu une matrice et des poinçons de section

(*) $1 \text{ kgf/cm}^2 = 9,806 \cdot 10^4 \text{ Pa} \approx 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$

circulaire ou rectangulaire. A haute température (2000°C et plus) la matrice et les poinçons doivent être en graphite, ce qui limite la pression à quelques 70 MPa. Etant donné le frottement de l'échantillon contre la paroi de la matrice et les problèmes de transmission de la pression au sein de l'échantillon qui n'est pas un fluide, la répartition de la pression n'est pas homogène. Si la matrice est posée, en compression unilatérale, la pression exercée réellement au sein de l'échantillon est plus faible vers le bas (R29). On obtient une meilleure homogénéité si la matrice est flottante comme c'est notre cas en compression bilatérale, seul le centre de la pastille est alors soumis à une pression plus faible, le système étant symétrique. Des montages plus complexes peuvent être utilisés au niveau industriel pour abaisser les coûts, en préparant par exemple plusieurs échantillons dans une même opération, montage à barillet ou empilage (R234).

312-Améliorations à apporter à l'utilisation de la compression à chaud.

Le frittage sous charge uniaxiale reste une opération relativement coûteuse, tout en ne permettant d'obtenir que des pièces de forme simple, il est donc évité dans la mesure du possible dans l'industrie, par contre au niveau du laboratoire il permet d'obtenir de façon aisée des produits nouveaux. En effet la compression à chaud est un outil de recherche et développement très intéressant, qui permet de préparer des échantillons dont on maîtrise bien les paramètres d'élaboration. Cette technique peut conduire par la suite, au niveau industriel à des extrapolations de part et d'autre du domaine exploré :

- * sans pression avec, par exemple, des procédés de frittage activé qui sont alors plus économiques, mais on le sait par avance, donnent des produits aux caractéristiques moins bonnes.

- * à plus forte pression avec le frittage isostatique à chaud.

L'extrapolation n'est pas toujours immédiate du fait de la différence des mécanismes mis en oeuvre.

Or les études que l'on peut trouver dans la littérature, où bien restent très qualitatives, ou bien font appel à des théories complexes dont on ne comprend pas toujours les moyens de vérification expérimentale. Il était donc nécessaire de développer cet outil de préparation, tout en permettant d'exploiter au maximum les compressions opérées sans les multiplier. En effet plus difficile à mettre en oeuvre que le frittage simple, où l'on peut facilement préparer un grand nombre d'échantillons, la compression à chaud demande une manipulation qui peut atteindre une journée pour certains échantillons : préparation de la poudre, des barrières de diffusion et la compression proprement dite. Ce souci est aussi dicté par des raisons économiques, nous avons, en effet, utilisé des poudres de départ coûteuses ou demandant une synthèse longue.

L'usage des modèles permet de calculer, de façon indirecte, des paramètres phénoménologiques comme la viscosité, ou plus physique comme des coefficients de diffusion, qu'il faudrait en toute rigueur comparer avec des valeurs que l'on pourrait tirer d'une mesure de propriété mécanique à chaud par exemple. Cette méthode a conduit certains auteurs à choisir des produits aux propriétés bien connues, permettant de construire un diagramme d'ASHBY (R152) (R153), comme NOTIS avec l'oxyde de nickel (R132) (R142) ou de cobalt (R155). Cette méthode rigoureuse ne peut pas s'appliquer quand le produit est instable à haute température, ce qui est le cas pour le sous oxyde de bore qui est la partie principale de notre étude. Nous sommes alors condamnés à comparer les modèles sur la base des métallographies, forme et place des pores qui peuvent mettre en évidence un mécanisme de déformation, et sur la justesse de ces modèles cinétiques. Or pour cette dernière partie il s'avère que les études théoriques restent très vagues sur les méthodes employées pour suivre les cinétiques de densification.

Notre approche est opposée : elle consiste à valoriser au mieux les résultats de compressions à chaud en petit nombre pour des produits nouveaux sur lesquels on ne dispose pas d'autres informations. La méthode à développer doit donc s'appuyer sur une mesure précise des paramètres de compression : pression, température, et surtout déplacement des poinçons, de façon à suivre l'évolution de la densification. Elle doit permettre des calculs pour vérifier

la validité de tel ou tel modèle théorique. C'est à dire établir un pont entre les préparations et l'approche théorique, en éliminant un certain académisme de cette dernière au profit d'une meilleure connaissance des phénomènes. Cette approche semiempirique doit permettre d'utiliser et de valoriser au mieux les expérimentations, il n'est en effet pas possible de trouver une théorie générale du frittage sous charge, qui soit véritablement prédictive pour des produits nouveaux, tant les paramètres à isoler sont nombreux et variables d'un cas à l'autre.

32-Les conditions opératoires.

321-Le matériel

3211-La presse.

Nous avons opéré avec une presse de laboratoire DEGUSSA de 30 kW (fig 3a1), du type VSPgr 7/10, munie d'un système de vérins pneumatiques, à double action, permettant d'atteindre la poussée choisie entre 100 kgf et 2000 kg-force. L'ajustement de la pression d'admission sur le vérin se fait grâce à un détendeur que l'on règle manuellement. Le matériel d'origine est simple mais il manque de stabilité, il convient de mieux fixer ce paramètre pour améliorer la précision et la reproductibilité des résultats (voir §3313).

Différentes technologies de chauffe sont possibles comme le chauffage par induction, par effet joule dans la matrice ou par un résistor graphite (R29). L'induction peut entraîner des problèmes quand le vide est de mauvaise qualité du fait de l'établissement d'arcs, or le graphite dégaze beaucoup lors de la chauffe, certains auteurs (R366) (R254) sont conduits à limiter la vitesse de chauffe. Nous avons utilisé le chauffage par résistance, qui nous permet d'atteindre des températures voisines de 2500°C. Le système mécanique de réglage de la température par un rhéostat manquant de souplesse et de précision a été remplacé par une alimentation à thyristors, couplée à une régulation ("DRUSH") et un générateur de point de consigne variable (réalisé par nos services) qui nous permet de programmer la montée en température et donc d'améliorer la reproductibilité des opérations.

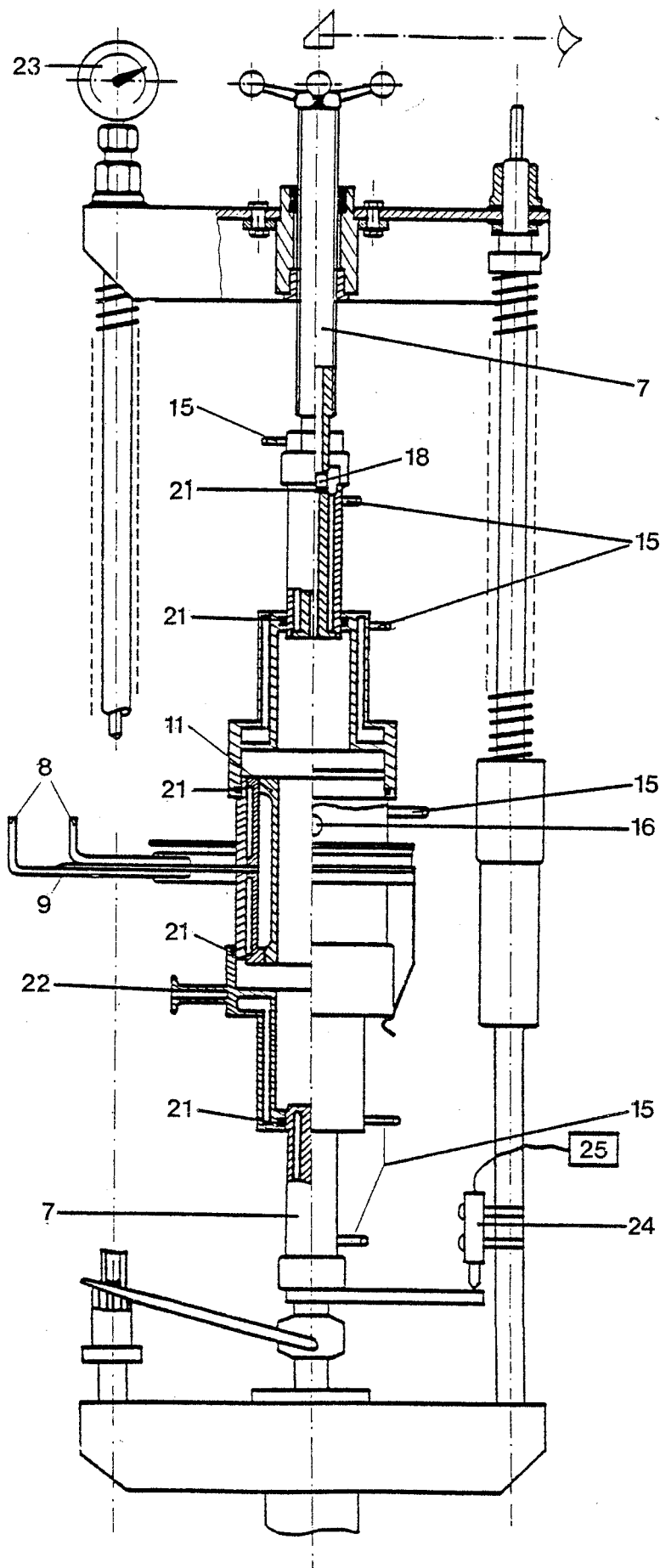
L'atmosphère de l'enceinte contenant la matrice, les poinçons et le résistor peut être ou bien un vide primaire (environ 5.10^{-1} torr) ou bien une atmosphère protectrice comme l'argon. En opérant sous vide on élimine mieux les gaz physi- ou chimisorbés, et les impuretés volatiles (R5), on évite les pressions résiduelles d'oxygène présentes dans les atmosphères inertes et l'on diminue les courants de convection et les gradients thermiques (R12). A partir de 2000°C l'utilisation d'une atmosphère protectrice limite la sublimation du résistor graphite, c'est à dire son vieillissement, elle est impérative au delà de 2500°C (R224). Dans une étude sur ZrB_2 , WOLFF a pu montrer que le vide améliore la densification (R12). Le schéma 3a2 montre une coupe de la presse mettant en évidence les circuits de vide et de refroidissement, l'isolation et l'emplacement des visées pyrométriques.

La poussée maximale de notre presse étant de 2 tonnes, si nous voulons obtenir des pressions de l'ordre de 40 MPa, le diamètre maximum des échantillons est de 2,5 cm, ce qui est parfaitement compatible avec le diamètre de l'enceinte et de la matrice (6,5cm). Nous avons utilisé des échantillons de diamètre relativement modeste (12 à 15 mm) ce qui aggrave le problème de la transmission de pression qui est perturbée par le frottement de l'échantillon le long des parois.

3212-Les dispositifs de mesure.

32121-La température.

Pour les mesures de température nous disposons de deux pyromètres, un pyromètre PYRO (The Pyrometer Instrument Co Inc) à disparition de filament qui



LÉGENDE

1-Échantillon

Pièces en graphite à haute température

2-Poinçons et pastilles intermédiaires

3-Matrice

4-Cales de centrage

Pièces en pression

5-Piston inférieur

6-Piston supérieur

7-Transmission de la force
(vérin hydraulique en bas et vis de
rappel en haut)

Chauffage et isolation

8-Arrivées de courant

9-Isolation électrique

10-Contact électrique

11-Résistor graphite

12-Feutre de graphite, isolant ther-
mique

13-Feutre de graphite et laine de
silice, isolant thermique et
électrique

14-Plaque d'alumine, isolant thermique
et électrique

15-Circuits d'eau de refroidissement

Enceinte et vide

16-Hublot de visée pyrométrique
radiale

17-Perçage pour la visée radiale

18-Hublot de visée pyrométrique axiale

19-Cloche inférieure

20-Cloche supérieure

21-Joints de vide

22-Prises de vide ou de circulation
des gaz

Mesure

23-Comparateur (déplacement grossier)

24-Capteur de déplacement

25-Enregistreur du déplacement

Figure 3a1 : La presse à chaud DEGUSSA

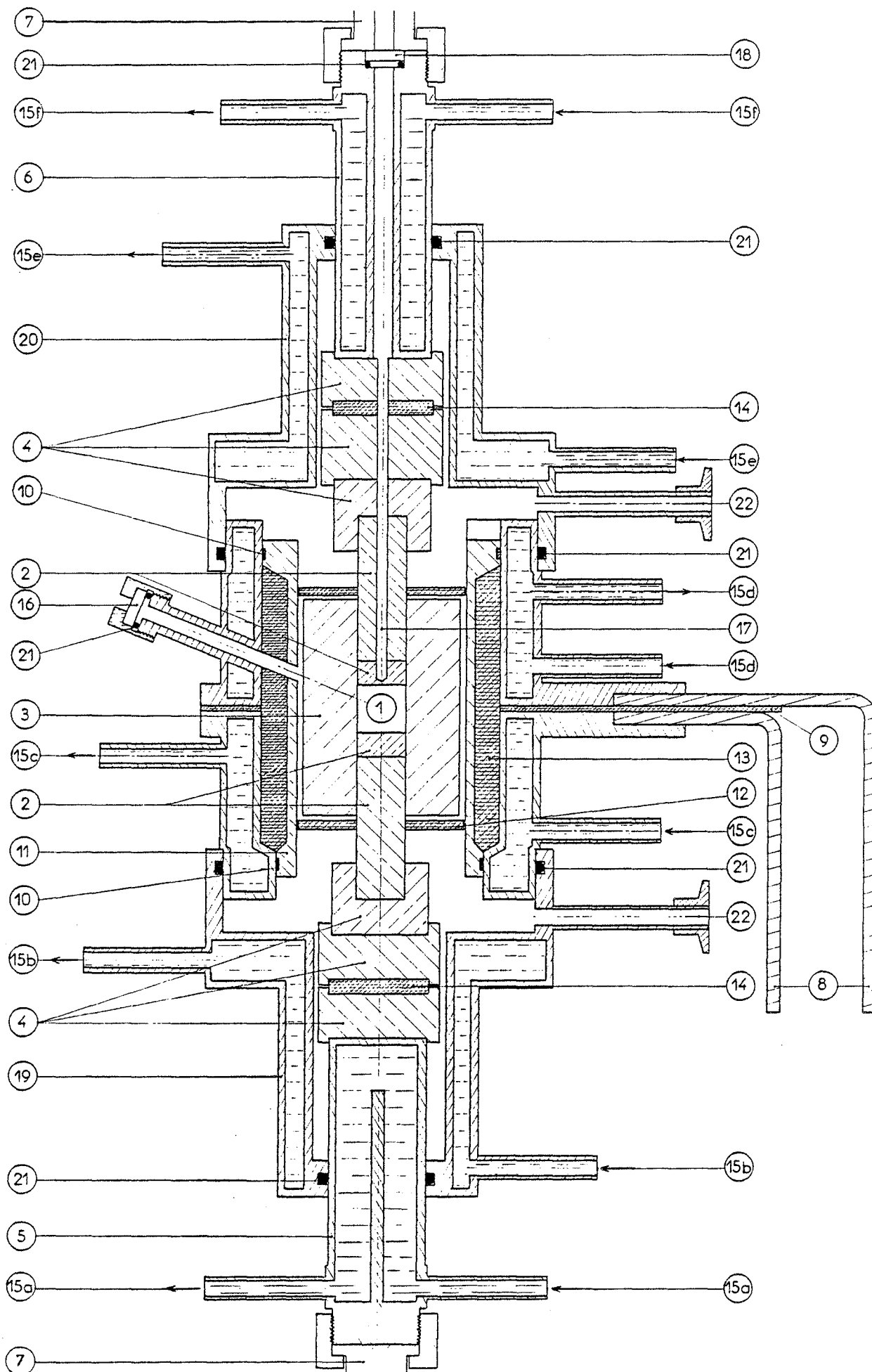


Figure 3a2 : Schéma de principe de la presse à chaud DEGUSSA

permet des visées optiques ponctuelles et un pyromètre IRCON à radiation infrarouge totale qui délivre un signal analogique ($1\text{mV}/^{\circ}\text{C}$) susceptible d'être enregistré (Ircon, type 22B30 équipé de deux modules d'échelle Modline II 9/16 et 15/30, couvrant l'intervalle 900 3000 $^{\circ}\text{C}$). Ce dernier est utilisé pour la régulation de température.

32122-La pression.

Pour mesurer la pression nous nous contentons d'un manomètre à membrane disposé à l'arrivée du gaz d'admission sur le vérin hydraulique, qui nous donne une précision de lecture ± 10 Kgf. Mais cette méthode manque de fidélité du fait de la mauvaise transmission des circuits hydrauliques.

32123-Le déplacement.

Pour mesurer le retrait vertical de nos échantillons, enfin, la presse était munie d'un capteur de déplacement à cadran. Pour améliorer la précision et avoir un enregistrement du retrait de la pastille nous avons adjoint un capteur inductif de type IFELEC (L50R et module d'alimentation GDL) qui délivre une tension (ajustable entre 0 et 2v) pour un déplacement maximal de 50 mm. Un système de cales nous permet d'admettre trois fois plus de décalages d'échelle que ceux permis par l'enregistreur et donc d'améliorer d'autant la précision de la mesure et sa résolution. Les phénomènes sont lents et leur mesure ne pose pas de problème. L'acquisition informatisée des données permettra d'éviter cet artifice tout en ayant une bonne précision.

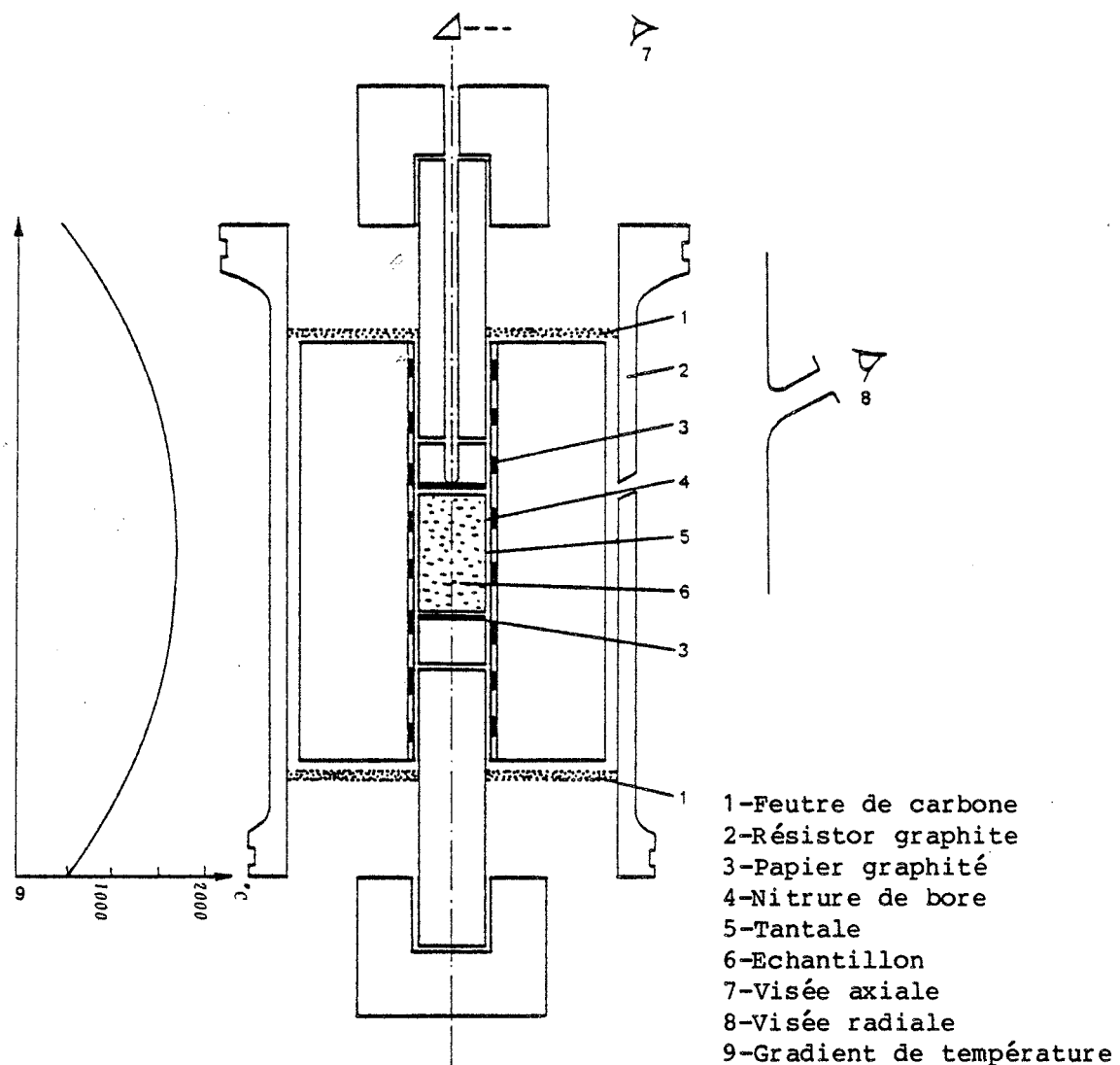


Figure 3b : Matrice et visées pyrométriques.

3213-La matrice et les poinçons en graphite.

Les conditions nécessaires au frittage sous charge du bore et des borures (température de l'ordre de 1500°C 2500°C, pression de l'ordre de 10-100 MPa) imposent l'utilisation de matrices et de poinçons en graphite, qui seul est usinable et possède les caractéristiques mécaniques à chaud nécessaires. La contamination de l'échantillon par le carbone de la matrice pose des problèmes souvent négligés. L'échantillon doit être placé dans une enveloppe cylindrique adéquate permettant de l'isoler chimiquement, ces barrières sont seules garanties de la stabilité de la phase comprimée. Cet aspect a été sous estimé dans certaines études théoriques publiées. On peut par exemple mettre en doute des mesures faites en comprimant de l'alumine directement dans une matrice de graphite à 1700°C.

Nous avons utilisé pour la matrice du graphite 5890 et pour les poinçons la qualité ELLOR disponible en barreaux rectifiés, (commercialisés par la société Le Carbone Lorraine). La limite d'utilisation annoncée par le fabricant est de 150 MPa. Les poinçons de faible diamètre (inférieur à 15mm) sont sujets au flambage plutôt qu'à une rupture nette, pour pouvoir utiliser plusieurs fois les mêmes poinçons nous avons été obligés de nous limiter à des pressions plus faibles, de l'ordre de 40 MPa, suffisantes pour assurer une bonne densification.

Le montage de la matrice, des poinçons graphite et du résistor est indiqué sur la figure 3b. Sur cette figure on voit l'emplacement des deux visées pyrométriques, axiale 7 et radiale 8. Les poinçons de graphite sont prolongés par une pastille de même diamètre et de 10mm de haut, que l'on peut facilement changer en cas d'interaction chimique avec l'échantillon.

322-La mesure des différents paramètres et leur valeur.

Le paramètre principal dont nous essayons de suivre les variations est la porosité. Elle ne peut pas être mesurée directement, au cours du temps, mais seulement calculée a posteriori. Les trois paramètres dont nous pouvons connaître directement l'évolution au cours du temps sont : la pression et la température que nous imposons et le déplacement relatif des pistons dont nous pouvons suivre l'évolution à leurs extrémités extérieures (voir figure 3a1 capteurs de déplacement en 23 et 24).

3221-La température.

32211-Discussion des valeurs mesurées.

La mesure de température est relativement malaisée dans ce domaine des hautes températures. La presse DEGUSSA permet deux visées pyrométriques. L'une radiale, à la surface de la matrice (figures 3a-16 ou 3b-8), l'autre axiale à travers le poinçon supérieur jusqu'à 1mm de la surface de la matrice (figures 3a-18 ou 3b-7). Le pyromètre à mesure de radiation infrarouge totale, utilisé en visée radiale, donne un signal analogique enregistré qui sert au pilotage de la régulation au dessus de 900°C. Le pyromètre à disparition de filament est utilisé, ponctuellement, en visée axiale et permet une correction de la valeur précédente, plus proche de la température réelle de l'échantillon.

Les températures en dessous de 900°C, étant hors de l'échelle des pyromètres, ont été déterminées de façon grossière par extrapolation, à partir de la puissance envoyée aux thyristors et d'un étalonnage avec un thermocouple (Pt-Rh18, 6-30), l'incertitude sur la température est de l'ordre de 100°C dans cet intervalle.

32212-Le gradient de température au sein de la matrice.

Nous avons mesuré, avec le thermocouple, une variation importante de la température le long de l'axe des poinçons (fig 3c). L'énergie thermique arrivant radialement du résistor vers la matrice, et les fuites thermiques étant

axiales vers les poinçons, la température n'est pas homogène. Malgré l'interposition de feutre de graphite (figure 3a2-12), qui limite les pertes par radiation, et des plaques d'alumine (figure 3a2-14), qui limitent à la fois les pertes thermiques (et électriques), le gradient axial reste important au sein de la matrice. Un certain nombre de facteurs peuvent aggraver l'importance de ce gradient, ils sont indiqués au tableau 3A :

pastille haute	à 1200°C, gradient de 25°C pour une pastille de 4 cm
montage décentré	l'échantillon n'est pas au sommet des courbes 3c
variation de hauteur de l'échantillon	la matrice flottante se déplace vers le haut de la moitié de la variation de hauteur de l'échantillon
montée ou descente de température	le transfert de chaleur donne un gradient différent de celui du palier (figure 3c)

Tableau 3A : Facteurs aggravant l'effet du gradient thermique sur l'échantillon

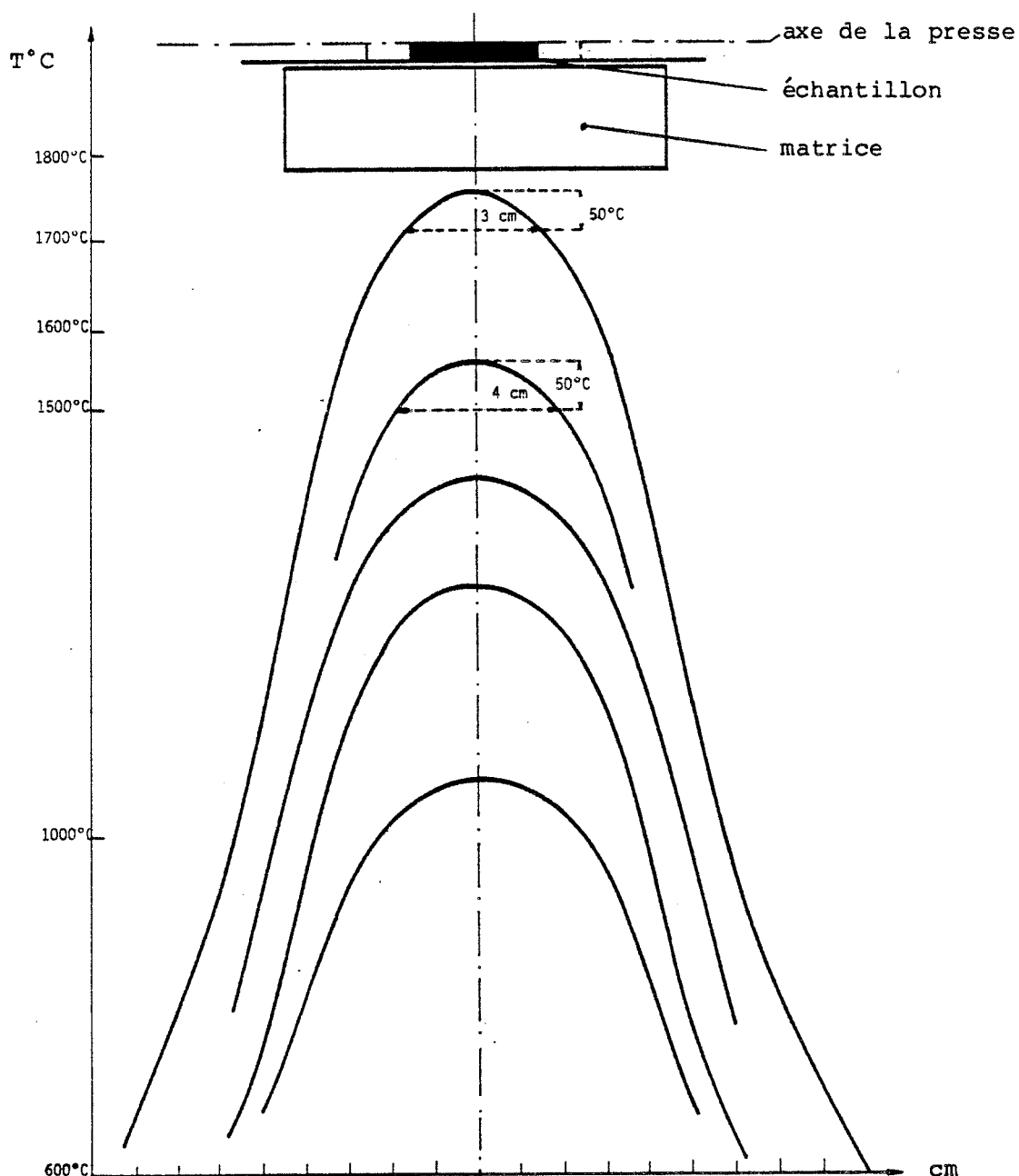


Figure 3c : Gradient thermique axial pour différentes températures de palier.

3222-La hauteur de la pastille.

32221-Précision de la mesure du déplacement.

Nous pouvons enregistrer le déplacement avec un facteur d'amplification de 100X, et si l'on considère que la lecture de l'enregistrement est précise au 1/2 mm, nous pouvons donc mesurer un déplacement réel de 5 microns. Nous verrons plus loin que d'autres facteurs contribuent à détériorer la précision du calcul, à partir de cette mesure, des paramètres de la compression, principalement la densité et la porosité de l'échantillon pendant toute la compression.

32222-Calcul de la hauteur de la pastille.

La mesure du déplacement, faite à l'extérieur des vérins, ne correspond pas directement à la variation de la hauteur de la pastille. Il faut opérer un étalonnage avec un blanc pour mesurer la dilatation intrinsèque des poinçons en fonction de la température, leur fluage avec la pression. Ces valeurs doivent être retranchées du déplacement des pistons pour obtenir la variation de la hauteur de la pastille comprimée.

La figure 3d donne les caractéristiques d'une compression réelle de sous oxyde de bore, les courbes 3 et 4 donnent les variations de la température T et de la pression P. La courbe 1 donne le déplacement $d(t)$, mesuré par le capteur, à l'extérieur des pistons refroidis, et la courbe 2 donne la variation de la hauteur de l'échantillon $R(t)$ en tenant compte du retrait et de la dilatation des poinçons en graphite. A la fin de la compression $R_f = d_f$.

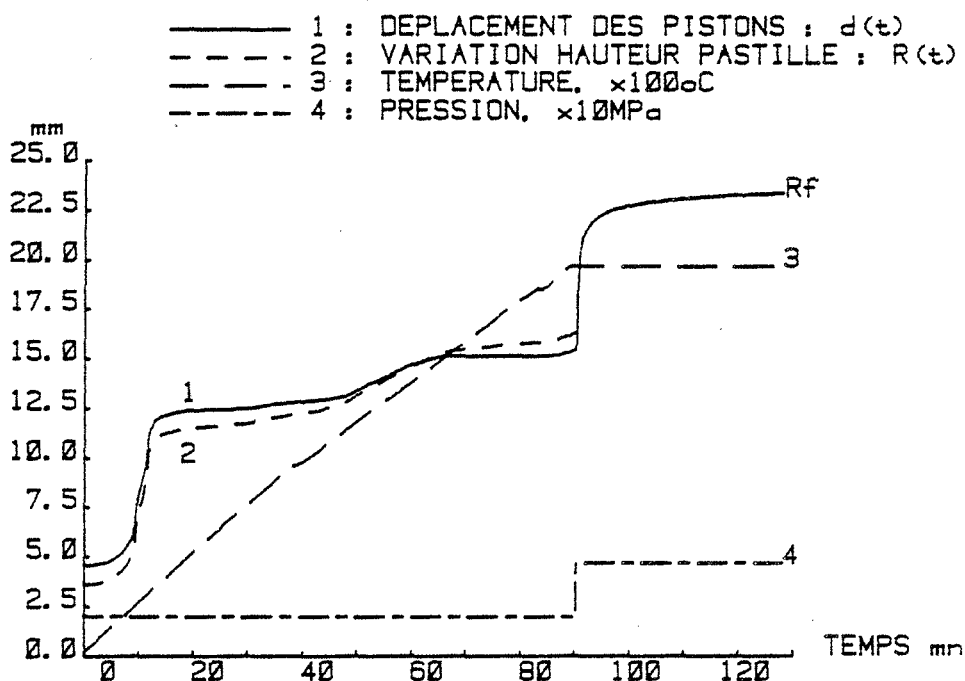


Figure 3d : Évolution des différentes grandeurs lors de la compression (CB54).

L'influence du fluage doit être prise en compte, en effet elle est loin d'être négligeable : pour notre montage, elle est de l'ordre de 1mm pour une poussée de 400kgf ce qui est important par rapport aux 2 à 4 cm de hauteur de la pastille (voir figures en Annexe 1).

3223-La pression:

32231-La pression exercée par les poinçons.

La pression exercée sur l'échantillon est calculée à partir de la surface des poinçons et de la poussée fournie par le vérin, cette mesure est faite grâce à un manomètre, placé sur l'alimentation en air comprimé. La correspondance entre cette mesure et la force réellement exercée sur l'échantillon est

très mauvaise. Nous avons mis en évidence, en opérant sur un blanc l'échantillon étant remplacé par une pastille de graphite, que la compression des poinçons n'est pas directement proportionnelle à la pression calculée ainsi. La figure en annexe (A1a) donne les valeurs de fluage en partant d'une pression de 10 MPa pour des paliers de 20 30 et 40 MPa, on observe une relation linéaire (figure A1b), surtout après 30 minutes d'équilibre mais la droite comme nous l'avons signalé ne passe pas par 10 MPa mais par le point 16,5 MPa. Il a été vérifié qu'il faut un minimum de 6,5 MPa environ d'augmentation de pression pour obtenir un début de déplacement, ce qui prouve que la transmission pression du gaz vérin n'est pas proportionnelle. Pour remédier à cela il est prévu d'implanter une mesure de force entre les pistons et les poinçons.

Comme ces pertes sont à attribuer au système hydraulique elles concernent en fait la poussée appliquée, et leur contribution convertie en pression appliquée, dépendra donc du diamètre des poinçons (voir §34).

Les premiers essais, de mesure de la force exercée, montrent que pour une force extérieure appliquée de 600Kgf, la force transmise par le vérin peut varier entre .. 400 et 700 Kgf, selon le sens du déplacement (frittage ou dilatation). Le rôle des forces de frottement est donc fondamental, il faut mesurer et réguler la force réellement appliquée aux poinçons : tout étalonnage préalable en statique, bien que souvent pratiqué par les auteurs (R159), n'a aucun sens.

32232-La répartition de la pression dans l'échantillon.

Par ailleurs la transmission de la pression au sein de l'échantillon n'est pas parfaitement hydrostatique. Dans le cas de matrice flottante l'effet du gradient de pression est opposé à celui de la température vis à vis de la densification, puisque les zones de plus forte pression sont au contact des poinçons c'est à dire là où la température est la plus faible. Ces phénomènes contradictoires se compensent.

Ce phénomène qui n'existe pas en compression isostatique, est particulièrement sensible quand la hauteur de la pastille dépasse quatre fois son diamètre, le frottement le long des parois pouvant alors entraîner des inhomogénéités importantes de densité. L'anisotropie de la transmission de la pression peut être importante, KAKAR (R123) souligne la différence entre la pression exercée dans l'axe et celle perpendiculaire qui peut se traduire par une différence de la surface de contact entre les grains de 2,2 fois. Cela pourrait se traduire par une anisotropie du matériau préparé, ce qui est le cas pour BN mais apparemment pas pour le bore et le sous oxyde qui ne sont pas texturés (voir §123). D'après VASILOS cette absence de texture serait un indice de la prédominance de processus diffusionnels plutôt que plastiques (R374) (cf. §55).

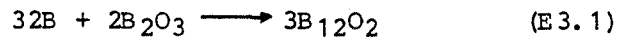
En fait on rejoint là un des phénomènes éliminés a priori de la plupart des modèles dont nous chercherons la validité. Ces modèles admettent en général l'homogénéité et l'isotropie de la pression, hypothèses qui ne sont en fait vérifiées qu'en compression isostatique à chaud. On peut tout au plus chiffrer l'erreur introduite par ces phénomènes impossibles à prendre rigoureusement en compte.

323-Les programmes de pression et de température .

Le principe de la compression à chaud est simple il s'agit d'exercer une pression à haute température sur un échantillon. Les programmations respectives de la température et de la pression, (vitesse de montée (R374) et de descente, le moment de la ou des mises en pression ..) jouent un rôle important sur la texture, l'éventuelle présence d'impuretés et les caractéristiques d'usage de l'échantillon obtenu (R12). Dans la perspective de mesures de cinétique les auteurs adoptent une programmation simple qui n'est pas obligatoirement celle qui conduit à la meilleure densification. En règle générale, la diffusion chimique et le grossissement des grains, imposent de rester le moins de temps possible à haute température.

Dans cette perspective l'utilisation d'une forte pression ou un asservissement de la température à la vitesse de densification, peuvent encore améliorer les caractéristiques du produit obtenu.

Dans le cas du sous-oxyde de bore la valeur de la vitesse de montée en température est d'autant plus importante que l'on opère un frittage réactif, le domaine de la réaction suivante se situant au voisinage de 1100°C.



3231-Influence sur l'échantillon final.

Pour la pression plusieurs types de programmes sont possibles :

- (1) Mise en pression nominale pendant toute la compression.
- (2) Mise en pression une fois le palier de température atteint.
- (3) Mise sous une charge faible pendant la montée en température, puis pression nominale à température intermédiaire ou une fois le palier atteint (figure 3d).

Les programmations 2 et 3 permettent d'atteindre le palier de température sans que la compaction ait été vraiment commencée, et donc améliorent la précision des résultats dans le cas d'une étude sur la cinétique de frittage. D'autre part, s'il y a un dégazage important de la poudre, une montée en température sous vide et à faible charge permet une meilleure évacuation des gaz. Dans ce cas la phase transitoire, de mise en pression de l'échantillon et du fluage primaire des poinçons graphite, est longue comparée au temps de frittage (annexe 1). On perd alors l'avantage de l'opération puisque les 5-10 premières minutes ne sont pas exploitables en termes de cinétique.

Par contre, si l'on exerce la pression nominale pendant toute la compression, l'échantillon est déjà dense quand on arrive au palier de température nécessairement plus court, dans ce cas on ne peut plus tirer de renseignement sur la cinétique de densification mais, en diminuant le temps de frittage du produit et les interactions matrice-échantillon, on améliore sa préparation et ses propriétés. S'il s'agit d'une production industrielle cette dernière programmation doit être préférée.

Il faut donc choisir un compromis entre les différents programmes possibles. La comparaison des différentes programmations donne des renseignements intéressants. Celle qui donne la meilleure mesure de cinétique n'est pas celle qui permet d'obtenir les échantillons les plus compacts, au grain le plus fin. L'exploitation cinétique de la montée en température permet d'adopter une programmation plus proche des conditions industrielles. La mise en évidence des départs d'impuretés pourrait permettre de choisir le meilleur moment de la mise en pression.

De même pour le refroidissement les différents paramètres peuvent jouer leur rôle. Dans le cas où il y a des gaz occlus, en diminuant la température avant de relâcher la pression on piège les gaz, ce qui peut poser des problèmes ultérieurs, du type explosion, en cas de recuit. Par contre, si on relâche la pression à haute température on risque de voir la pastille se redilater, et donc sa densité diminuer, sous l'effet de sa pression interne.

3232-Exemples tirés de la littérature.

Comme le prouve le tableau 3B de la page suivante les auteurs emploient des programmations très diverses (P_f et T_f sont respectivement les pressions et températures en palier).

3233-Programmation choisie.

Pour la température nous avons adopté une montée régulière (20°C/mn environ) de façon à bien séparer les phénomènes qui se passent lors de cette montée, une réaction par exemple, une bonne reproductibilité de la montée en température est nécessaire.

auteurs	Montée en température vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)		Mise en pression, P_f	
		P	$T^{\circ}\text{C}$	P_f
MURRAY (R2)	1600 $^{\circ}\text{C}$ en 10mn	$P_f/2$	1600 $^{\circ}\text{C}$	
LERSMACHER (R120)	Jusqu'à 1000 $^{\circ}\text{C}$	à 0	1000 $^{\circ}\text{C}$	T montée rapide
GHATE (R143)	70 $^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ de 950 $^{\circ}\text{C}$ à T_f	à 0	T_f	P_f de 6 à 41MPa
RAMQUIST (R5)	T_f en 2 mn	à 0	T_f	
LANGE (R121)	a 20 jusqu'à $T_f-150^{\circ}\text{C}$	7MPa	$T_f-150^{\circ}\text{C}$	montée progressive en P
	b 20 jusqu'à $T_f-150^{\circ}\text{C}$	28MPa	20 $^{\circ}\text{C}$	$P_f=28\text{MPa}$
	c 20 jusqu'à $T_f-150^{\circ}\text{C}$	à 0	T_f	en palier

Tableau 3B : Programmes de pression et de température de la littérature.

Pour la pression nous avons mis l'échantillon sous une charge faible pendant la montée en température, puis nous avons appliqué la pression nominale une fois le palier atteint. A la fin de la densification nous avons selon les cas relâché ou non la pression (figure 3d).

Une montée en température à pleine charge pourrait conduire à une densification au changement de phase, bien plus bas en température que le frittage proprement dit, comme c'est le cas pour le bore alpha ou le bore amorphe qui se transforment en bore rhomboédrique bêta.

33-Méthode de suivi du frittage. Calcul des données.

331-Calcul de la densité à tout moment

3311-Méthodes citées dans la littérature.

Pour comparer des préparations en compression à chaud certains auteurs fixent une fois pour toute le protocole d'opérations et comparent des échantillons obtenus dans des conditions identiques JANES (R154) RAMQUIST (R5). Si le suivi dilatométrique du frittage naturel est désormais classique celui du frittage sous charge en diffère légèrement : la variation des dimensions de l'échantillon ne se fait que dans une seule dimension. Ce suivi du retrait des pistons permet à d'autres auteurs de donner des courbes dilatométriques simples (R119). Mais c'est LERSMACHER (R120) qui a développé un calcul plus complet permettant de recalculer la densité lors de la phase finale de la densification, c'est à dire pendant le palier de pression et de température. Par la suite de nombreux auteurs ont utilisé cette méthode : LANGE (R121) GHATE (R143) et KOVAL'CHENKO (R248). Nous avons élargi cette méthode à toute la compression, c'est à dire même pendant la phase de montée en température avec les difficultés soulignées au dessus pour retrancher le comportement des poinçons en graphite.

3312-Méthode utilisée.

En effet si on ne peut pas suivre directement l'évolution de la densité de la pastille, on peut la calculer a posteriori à partir de la mesure de déplacement $d(t)$ qui est enregistré. Le calcul de l'évolution de la densité tout au long de la compression offre un intérêt particulier ; cette mesure dilatométrique nous donne en effet des renseignements très intéressants sur l'évolution physique de l'échantillon aux différentes températures. Cet aspect est éludé par la plupart des auteurs qui ne s'intéressent qu'à la dernière partie de la compression, c'est à dire pendant le palier de pression et de température, en éliminant ainsi le calcul du fluage et de la dilatation des poinçons qui interviennent quand ces paramètres varient.

Cette méthode nous permet aussi de nous rapprocher des conditions industrielles réelles. En effet il faut dans ce cas minimiser le temps de fabrication et les opérations à haute température, les programmes adoptés sont souvent le fruit de multiples tâtonnements. Or il semble nécessaire pour progresser dans la connaissance du frittage sous charge que les études théoriques se rapprochent des conditions réellement utilisées.

Nous mesurons la densité finale D_f par poussée dans l'eau (méthode NF A 95-313) et L_f la longueur finale de la pastille. Le retrait $R(t)$ de la pastille est calculé, à partir du déplacement $d(t)$ et de mesures faites sur un blanc, en retranchant la dilatation et le fluage des poinçons en graphite (figure 3d courbes 1 et 2). Ce calcul fait intervenir le temps, la température et la pression. Nous notons R_f le retrait final à partir du retrait calculé $R(t)$. Il est alors aisé de calculer à tout moment la densité $D(t)$ à partir de la longueur $L(t)$ de la pastille en faisant les hypothèses suivantes :

$$\text{* section } S \text{ et masse } M \text{ constantes : } M = D(t) \cdot L(t) \cdot S = D_f \cdot L_f \cdot S \quad (\text{E } 3.2)$$

$$\text{* longueur : } L(t) = L_f + R_f - R(t) \quad (\text{E } 3.3)$$

$$\text{il vient alors } D(t) = \frac{D_f \cdot L_f}{L_f + R_f - R(t)} \quad (\text{E } 3.4)$$

Une compression est ainsi représentée par les quatre grandeurs : temps, température, pression et densité qui sont des données mesurées ou calculées directement à partir de la compression, il s'agit d'une courbe dans un espace à 4 dimensions.

Connaissant la densité théorique, la porosité se déduit facilement de la densité grâce à la formule :

$$\text{* porosité : } Q = 1 - \frac{D}{D_{th}} \quad (\text{E } 3.5)$$

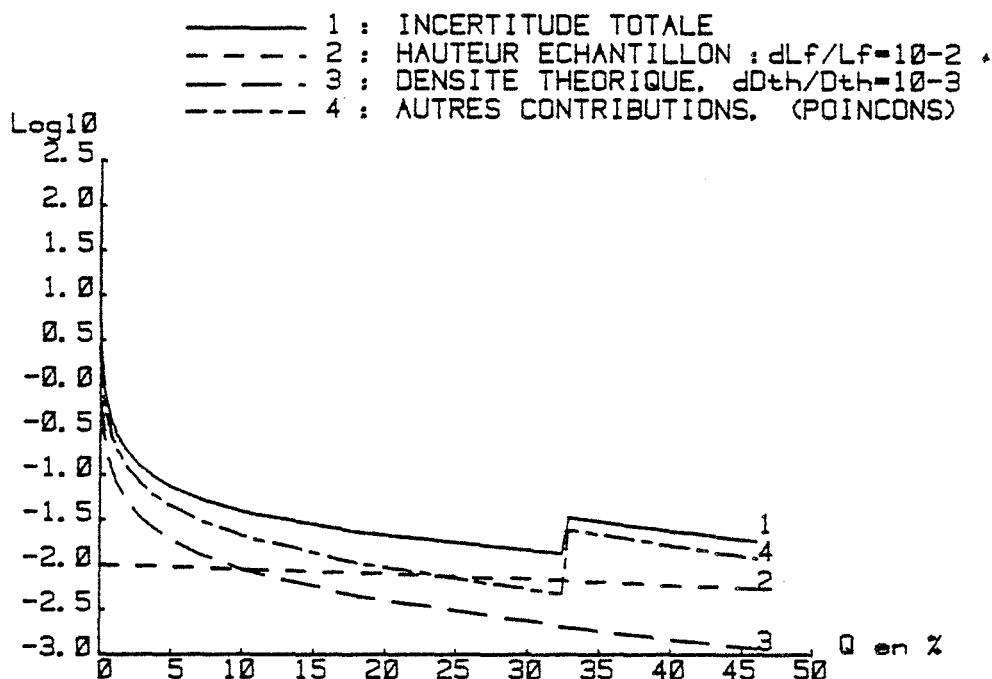


Figure 3e : Incertitudes sur le calcul de la porosité.

Un calcul complet des incertitudes mises en jeu peut être trouvé en annexe 2. La décomposition donnée sur la figure 3e met en évidence les améliorations possibles, cette figure donne le logarithme décimal de l'incertitude relative sur la porosité en décomposant les facteurs principaux. Les discontinuités proviennent du changement de pression, c'est à dire de l'incertitude sur le fluage primaire des poinçons.

* Si l'échantillon n'est pas parfaitement cylindrique l'erreur sur la hauteur peut être plus importante que la valeur que nous avons choisie : $dL_f/L_f=10^{-2}$ (courbe 2). Mais l'erreur sur la détermination de la hauteur finale de l'échantillon est négligeable devant celle des densités finale et théorique.

* La détermination de la densité théorique introduit une incertitude supplémentaire (courbe 3). L'éventuelle inhomogénéité de la densité, due aux écarts de pression et de température, ne peut pas être prise en compte. Par ailleurs pour les composés légers comme les nôtres, la présence d'impuretés peut modifier de façon sensible cette valeur, qu'elles soient présentes dans le produit de départ ou introduites après, lors du broyage nécessaire à la mesure de la densité du produit dense. L'exemple du carbure de bore §342 est caractéristique et montre les limites du calcul vers les faibles porosités. A contrario l'affinement de modèles devrait peut être permettre dans les très faibles porosités de calculer une densité théorique ; nous verrons cette discussion plus loin (§3424).

3313-Erreurs sur la pression.

La pression est estimée sommairement ce qui affecte directement le comportement de l'échantillon et sa cinétique de frittage et donc la possibilité de comparer son comportement à des modèles théoriques. Mais cette incertitude affecte plus indirectement la précision du calcul de la densité, en rendant non reproductible le comportement des poinçons en graphite. C'est la source principale d'incertitude (figure 3e courbe 4). Nous envisageons de modifier notre installation pour mesurer réellement la force exercée sur les poinçons et améliorer la précision.

332-Traitement et exploitation des données.

3321-Langage APL.

Le langage APL est un langage interprété et non spécialisé, dont les premiers développements par IVERSON datent de 1956 et la première implantation sur calculateur de 1964. Souvent délaissé par les informaticiens, il offre cependant pour l'utilisateur non spécialiste une grande flexibilité et une facilité tant de mise au point que d'utilisation des programmes. Très utile en traitement des données, APL offre une formulation très concise, trop selon ses détracteurs. Les données sont considérées comme des "entités en tant que telles sur lesquelles il faut travailler avec des opérateurs et des fonctions de nature spécifiques", "la présentation mathématique des informations (..) est fondée sur des vecteurs et des matrices" (R233). Son aspect interactif jusqu'au niveau de la programmation permet une évolution constante des programmes, un mûrissement, que l'utilisateur peut figer en l'état à tout moment ce qui facilite le travail d'un non informaticien qui ne se fixe pas un "cahier des charges a priori" mais dont le traitement des données évolue de façon conjointe avec la collection de ces données.

L'utilisateur dispose d'un numéro de compte et d'un certain nombre d'espaces de travail, gérés à la façon d'un "bloc notes" ; ils peuvent à tout moment être activés en vue d'un calcul ou d'une mise à jour puis mémorisés. Ces opérations se font en temps partagé, dans notre cas avec le système TSM implanté sur un ordinateur Solar 16 de la société SEMS. L'utilisateur dispose d'un terminal avec un écran, simple à caractères ou plus complexe permettant des sorties graphiques, et il dialogue avec l'ordinateur en temps réel. En utilisant un écran graphique Tektronix 4015-1 associé à une table traçante Hewlett Packard 7221 nous avons pu obtenir les figures de cette étude (R235).

Nous nous sommes défini un certain nombre de fonctions qui posent des questions à l'opérateur qui reste présent à la console. Dans notre cas le programme affiche des courbes et demande à l'opérateur de sélectionner par exemple un intervalle, le modèle choisi ou la courbe dont on veut l'affichage. Tous les coefficients d'ajustement et les résultats restent stockés sur disque et peuvent être imprimés par la suite.

Un programme unique d'exploitation faisant appel à des sous programmes nous permet d'utiliser les mesures dans les deux étapes de la compression : montée en température et palier de pression et température. Ces deux étapes peuvent donner des renseignements intéressants en vue de la connaissance et de l'amélioration du frittage. Les programmes sont conçus pour être utilisés par des non-spécialistes, les questions, les demandes de données etc.. sont exprimées en clair et des tests permettent d'éliminer les erreurs d'entrée avant qu'elles n'interrompent l'exécution des fonctions, par un message d'erreur.

3322-L'entrée des données.

Les détails, des programmes et des méthodes de calcul, sont donnés par ailleurs (R429), nous donnons seulement ici les lignes générales. Nous ne possédons pas à ce jour de connection directe avec le calculateur, les données sont dépouillées sur un enregistrement et transférées au clavier. Dans un premier temps nous devons rentrer les données caractérisant la compression : son nom, la densité et la hauteur finale de la pastille, le déplacement minute par minute, des points de mesure de température, et enfin les changements de pression. Pour la température, le programme donnera les valeurs intermédiaires par interpolation parabolique, pour la pression nous la supposons constante entre les changements imposés. La fonction 'COMPRESSION' d'entrée de ces données va les stocker sous forme brute, pour pouvoir facilement corriger une éventuelle faute. Elle effectuera les calculs, et effacera les données brutes à la demande une fois les données vérifiées. Il ne reste plus alors dans la zone 'FRIT' qu'une matrice CBN = $((t_i, T_i, P_i, D_i))$ qui représente complètement la compression CBN.

3323-Le programme principal de traitement des données.

L'exploitation proprement dite des données se fait sur la zone EXPL avec un programme source unique 'A'. L'ordinogramme simplifié (figure 3f) donne le fonctionnement de ce programme. Il nous demande le nom de la compression sélectionnée, recopie les données correspondantes sur la zone d'archivage. Il nous donne ensuite la densité théorique précédemment utilisée, si celle ci est déjà en mémoire avec les résultats des affinements précédents. Si c'est la première exploitation elle va la chercher sur la zone RX où sont stockés les paramètres de mailles calculés à partir des clichés de diffraction X. Sinon, à défaut, elle nous demande la densité théorique du produit mesurée par une autre méthode. Le programme recalcule alors la porosité.

33231-Montée en température, cinétique de densification.

Le programme propose ensuite un certain nombre d'affichages repérés par leur rang parmi lesquels on peut choisir :

- pour toute la compression :
 - (1) D en fonction de t
 - (2) T en fonction de t
 - (3) P en fonction de t
 - (4) Q en fonction de t
 - (5) listage numérique des données.
- pour l'étape de montée en T :
 - (6) Q en fonction de T
 - (7) vitesse déformation $(dD/dt)/D$ en fonction T
 - (8) cinétique (dQ/dt) en fonction de T
 - (9) viscosité-température (pour les modèles 1 2 3 où le paramètre d'ajustement est la viscosité)
- pour le palier de P et T :
 - (10) vitesse déformation $(dD/dt)/D$ fonction de t

Avec t le temps, T la température, P la pression, D la densité, Q la porosité. Les sorties sont toutes des courbes tracées sur l'écran graphique à l'exception de la 5^{eme}. Certaines des courbes ainsi obtenues sont regroupées sur la figure 3g. Les courbes dérivées sont calculées point par point par la méthode de la parabole.

Zone EXPL	
Vars	1(T ₁ ,T ₂ ..) MCBN= () 8(T ₁ ,T ₂ ..)
Fns	1 MURRAY 2 KOVALCHENKO 1 3 SKOROKHOD 4 KOVALCHENKO 2 5 SCHOLZ

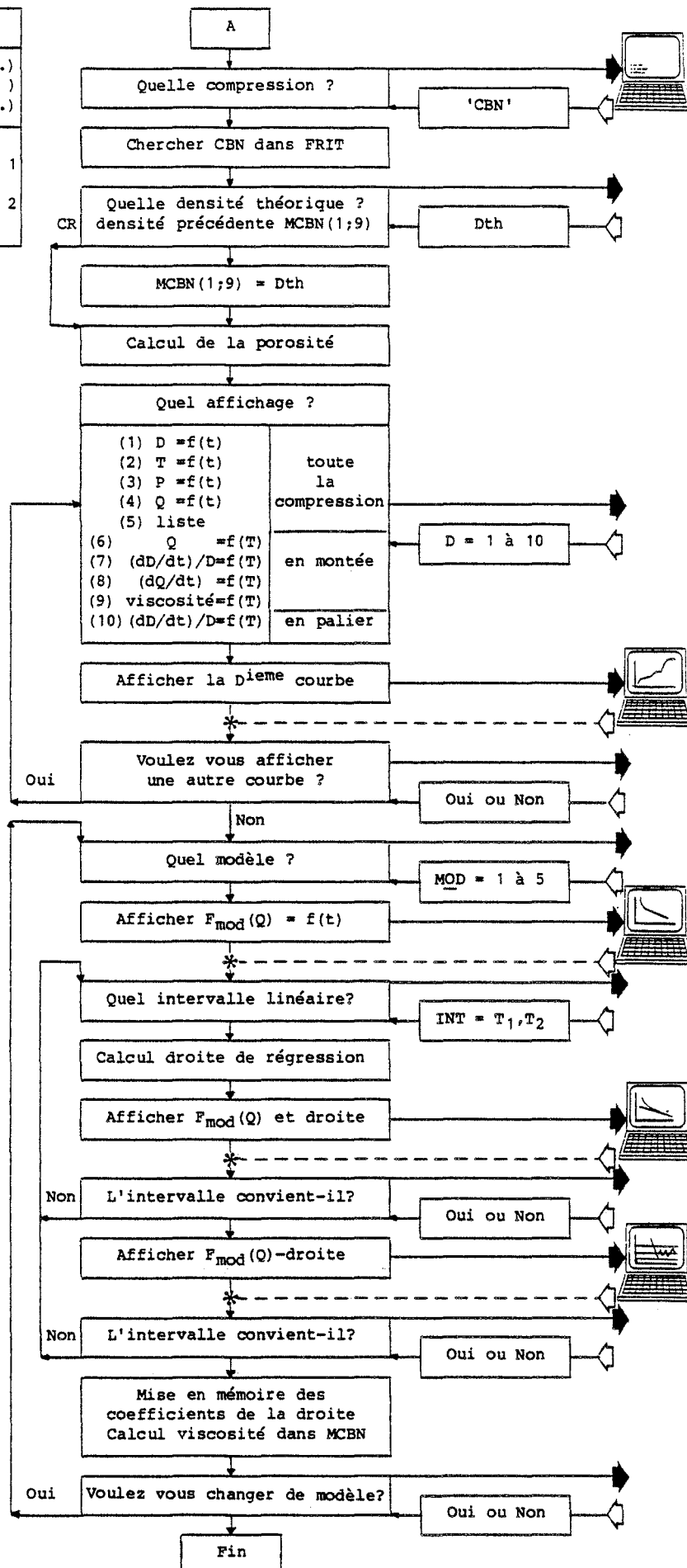


Figure 3f : Ordinoigramme simplifié du traitement des données.

Cette première série de résultats utilise les possibilités de sorties graphiques du langage mais pas l'aspect interactif, si ce n'est pour choisir tel ou tel affichage. La suite de l'exploitation des données, la comparaison des différents modèles théoriques, pendant le palier de pression et de température, fait, elle, appel à cette possibilité de dialogue avec l'ordinateur.

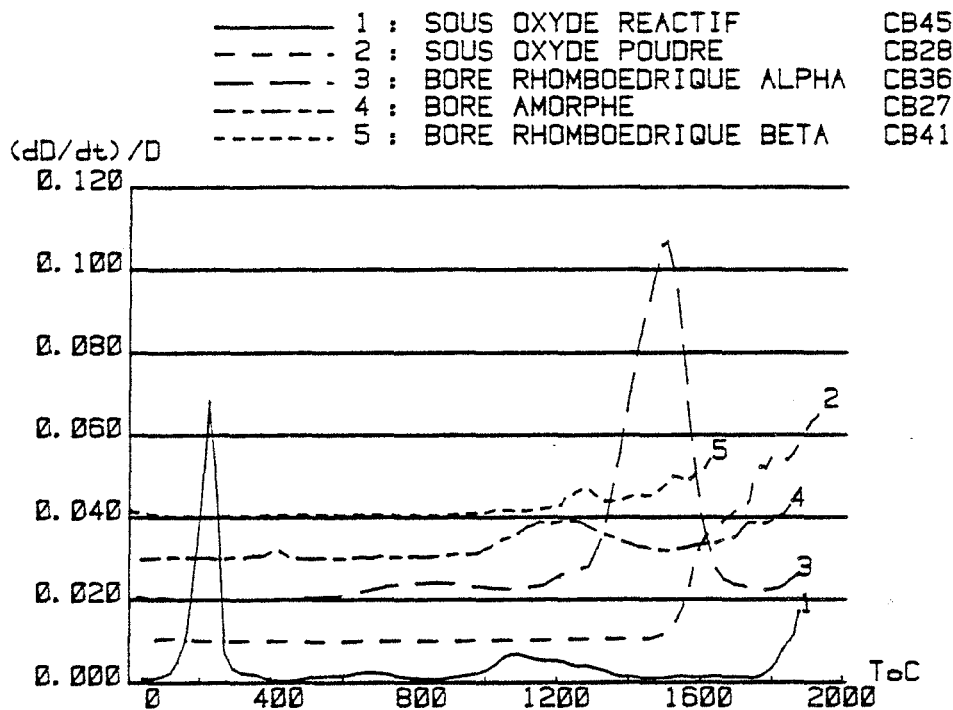


Figure 3g : Cinétique de différents produits.
(les courbes ont été décalées pour clarifier le dessin.)

33232-Avantages de la méthode interactive pour l'affinement des modèles.

Les méthodes de calcul avec des langages informatiques traditionnels font perdre le contact avec la réalité des phénomènes (R117). La précision des calculs est souvent supérieure de plusieurs ordres à la mesure elle-même, c'est à dire à l'acquisition des données. Un coefficient de validité : dispersion des résultats ou écart type, s'il permet effectivement de juger de l'adéquation d'un modèle théorique est tout de même peu démonstratif (R246). Le langage APL qui est un langage interactif offre des possibilités de sorties graphiques qui permettent de résoudre ce problème (R232). La méthode que nous avons développée ici renoue avec une technique traditionnelle de vérification graphique de la validité de modèles théoriques, tout en éliminant les aspects longs et fastidieux de cette opération.

Cette méthode consiste à transformer la courbe, ici la cinétique (voir modèles tableau 3C), en modifiant les axes X et Y de façon à ce que la courbe théorique devienne une droite (R215). Dans cet espace si la courbe expérimentale suit la théorie elle apparaît sous forme d'une droite dont on trouve facilement l'équation par une méthode graphique ou par un calcul de régression linéaire, ce qui nous donne 2 paramètres d'ajustement. Dans la plupart des cas la courbe est seulement linéaire dans un certain intervalle. Celui-ci est déterminé de façon visuelle et peu précise, en traçant la droite. Dans le cas des traitements informatiques traditionnels on recherche par tâtonnement cet intervalle en se donnant par exemple des seuils maximum d'écart. Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses inconvénients, notons que certains modèles ne se prêtent pas à ce genre de calcul.

Le traitement informatique développé ici permet d'opérer de façon quasiment instantanée cette sélection visuelle (figure 3h) tout en gardant la possibilité de s'appuyer sur le potentiel de calcul d'un ordinateur et d'un langage évolué. Vérifier la validité des modèles devient rapide, on peut ainsi facilement comparer les différentes formulations théoriques disponibles à

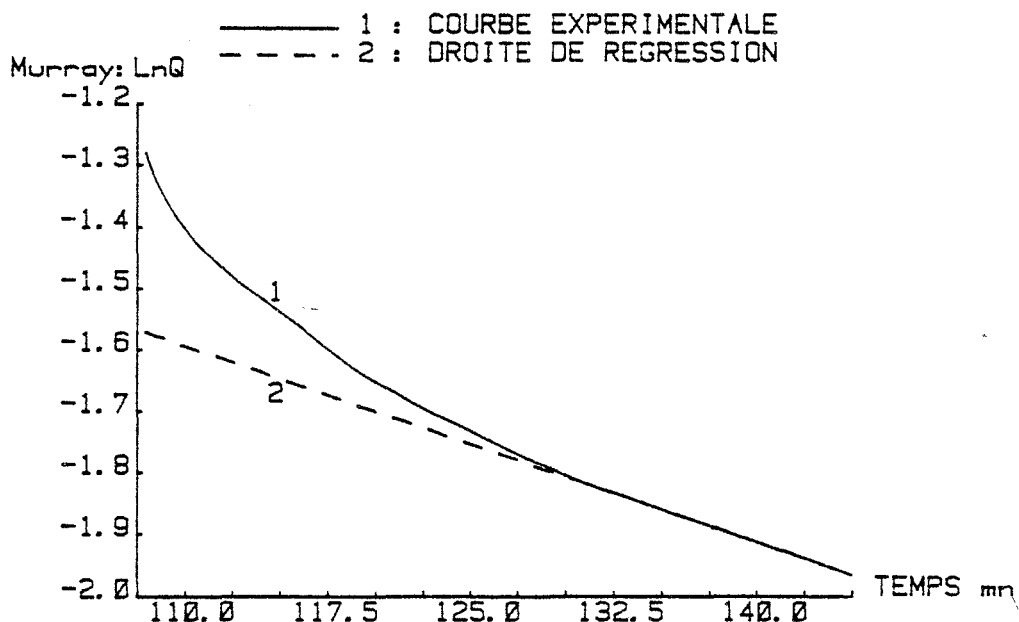


Figure 3h : Modèle de MURRAY vérifié dans l'intervalle 131 146.

partir d'un grand nombre de séries de mesures réelles, et donc faire dans un premier temps abstraction des hypothèses théoriques qui sont à la base de ces modèles.

Quand il y a plus de 2 coefficients à ajuster des artifices de calcul permettent de se ramener aux cas précédents. Dans ce cas on sélectionne a priori l'intervalle de validité, le coefficient supplémentaire est calculé sur cet intervalle, on vérifie ensuite si la courbe est bien une droite dans cet intervalle, dans le cas contraire le coefficient est recalculé dans le nouvel intervalle.

34-Exploitation des résultats.

341-Renseignements que l'on peut tirer de la montée en température.

L'évolution de la vitesse de densification, c'est à dire la dérivée en fonction du temps de la densité pendant la phase isobare de montée en température met en évidence un certain nombre de phénomènes, pouvant se produire pendant cette montée : changements de phase, réactions etc.. sous forme de pics sur la courbe dérivée. En portant simultanément les résultats pour différents produits voisins (figure 3g) on décèle facilement, comme nous allons voir, les différences et les points communs (les courbes ont été décalées pour éviter les superpositions) (R247).

3411-Une étape souvent négligée par les auteurs.

Il semble que peu d'auteurs se soient intéressés à l'étape de montée en température. En effet ils privilégient en général, de façon académique, l'étude du palier qui permet des développements théoriques. Pour ce faire, ils tentent d'atteindre le plus rapidement possible ce domaine avec le minimum de densification pour vérifier un modèle cinétique pendant le temps le plus long possible. Or, pour progresser dans la connaissance du frittage sous charge, il semble nécessaire que les études théoriques se rapprochent plus des conditions réellement utilisées en fabrication, conditions qui tendent à minimiser le temps à haute température, que ce soit pour des raisons économiques ou pour limiter la croissance des grains.

RABENAU (R119) donne des courbes dilatométriques $L=f(t)$ pendant la montée en température, mettant en évidence la fusion d'adjuvants métalliques au frittage de différents produits réfractaires, principalement des carbures. Ses courbes font bien apparaître la sensibilité de la température de ces fusions à la pression exercée.

JACKSON (R8) a aussi fait des essais dilatométriques de ce type. On peut remarquer que l'égalité suivante permet d'obtenir facilement l'expression de la variation relative de la densité (figure 3g) sans faire d'hypothèse sur la nature de la phase :

$$\frac{dL}{L} = - \frac{dD}{D} = \frac{dQ}{(1-Q)} \quad (E3.6)$$

Une étude de la compression réactive de la boemeite a conduit BRADBEER (R131) à étudier la montée en température. Ne pouvant transformer les courbes cinétiques, il a procédé à l'ajustement d'un modèle "viscodynamique" en ajustant une fonction de transfert donnant dL/L pour une impulsion d'un échelon de pression. Il a pu faire apparaître un pic pour un des coefficients d'ajustement dans un intervalle précis de température correspondant à une discontinuité des propriétés physico-chimiques. On peut noter que cette méthode suppose la validité de son approche théorique.

RHODES (R34) donne une courbe dilatométrique pour le frittage réactif de $B_{12}O_2$ mais seulement au dessus de $1500^\circ C$ ce qui en limite l'intérêt vu le domaine de la réaction.

Si les auteurs cités ont donné des renseignements sur cette étape ils en tirent rarement des renseignements utiles à l'amélioration du frittage sous charge. Or la maîtrise de ce genre de phénomènes permet de maîtriser les propriétés d'usages des matériaux ainsi préparés.

Un changement de phase peut, par exemple, être mis à profit pour opérer une densification à basse température. CHAKLADER, (R212) et §525, a appliqué cette méthode à la zircone non stabilisée pour laquelle le changement allotropique réversible de monoclinique en tétragonale a lieu à $1100^\circ C$, et l'inverse à $855^\circ C$. Un passage unique ne suffisant pas, en opérant plusieurs cycles entre $800^\circ C$ et $1200^\circ C$ autour la transition, il a pu obtenir une densification complète jusqu'à 99,8%. Dans ce cas précis un frittage à haute température dans la phase tétragonale n'est pas possible, la zircone perdant toutes ses qualités au passage à la phase monoclinique.

S'il s'agit d'un changement de phase sans dégagement gazeux (stabilisant éventuellement la phase basse température) ou une réaction ne libérant pas des composés se vaporisant à la température considérée, on préférera opérer à pleine pression dès cette température. C'est ce qui se produit lors du frittage du bore amorphe ou rhomboédrique alpha (cf. §433).

3412-Les représentations possibles.

La représentation la plus intéressante semble celle de la cinétique de densification, c'est à dire la dérivée de la densité en fonction du temps portée en fonction de la température, pendant la phase isobare de montée en température. Ces courbes cinétiques peuvent mettre en évidence un certain nombre de phénomènes pouvant se produire pendant cette montée : changements de phase, réactions, départ d'impuretés etc.. ou l'influence de tel ou tel additif (R119).

La cinétique calculée à partir de la porosité a le même aspect mais en général lors de changements de phase ou de réactions la densité théorique change et on n'obtient plus une courbe continue. Si la nouvelle phase est plus dense il y a création de porosité (fig 4b2, 4b3), la pression favorisant cette évolution cela doit se traduire par un déplacement du pic vers les faibles températures. Dans le cas inverse il y a suppression de porosité comme pour le bore alpha (figure 4d2) la transition se déplaçant vers les plus fortes pressions (voir §4331).

Le fait que ces phénomènes puissent influencer la densification se comprend bien avec des critères morphologiques : glissement et réarrangement des grains lors de la fusion d'un constituant, croissance cristalline lors d'une réaction. Cela se justifie aussi au niveau des énergies mises en jeu en effet la tension superficielle qui est à l'origine du frittage naturel conduit à une diminution de l'énergie interfaciale de l'ordre de 1 à 10 Jmol^{-1} (grains de $10\mu m$), réaction chimique de 100 à 1000 Jmol^{-1} (R129).

La précision des calculs de la densité et donc de la porosité est mauvaise voir figure 3e. Néanmoins cette valeur est suffisante pour tirer certains renseignements qualitatifs sur le comportement de l'échantillon. De plus cette dérivée n'est pas rigoureusement une courbe cinétique puisque la température varie, mais étant donné que nous avons une programmation reproductible et linéaire de montée en température les différentes courbes peuvent être utilement comparées.

Pour les modèles de première espèce, linéaires en fonction du temps, qui apparaissent donc sous la forme différentielle $F_{\text{mod}}'(Q, Q') = \text{cste}$, on peut calculer la constante, et donc une viscosité ou un coefficient du même ordre qui aura des variations comme celles de l'étude de BRADBEER (R131), sans avoir de réelle justification physique.

On peut faire aussi des bilans sur le volume des phases en présence. Pour le frittage réactif en présence de liquide par exemple nous avons pu montrer la portion des pores occupée par le liquide, voir figures 4b2 et 4b3. De plus on peut situer la température du début du frittage et mieux préciser l'influence de tel ou tel adjuvant.

3413-Comparaison pour nos produits.

La figure 3g permet la comparaison de deux produits le bore et le sous oxyde de bore. Les courbes de cette figure, qui ont été décalées pour éviter les superpositions, offrent un certain nombre de similitudes. Nous considérerons les courbes 1 et 4, compression réactive de sous oxyde et compression de bore amorphe, pour lesquelles on remarque trois accidents.

A basse température on observe un pic dans les deux cas, bien que d'importance moindre pour le bore. Bien que la précision de la mesure soit mauvaise dans ce domaine, la température du pic du bore amorphe semble dépendre de la pression exercée voir plus loin (figure 4e3). La cinétique de densification du mélange réactif, courbe 1 (voir l'équation E3.1 du §323) montre en dessous de 400°C la fusion de l'anhydride borique B_2O_3 qui s'accompagne d'une variation de volume, ce réarrangement n'est que partiel. Le bore amorphe utilisé est finement divisé et vraisemblablement oxydé en surface, la fusion de cette couche entraîne une certaine lubrification des grains qui se compactent légèrement dans le même intervalle de température.

Le second pic entre 1000°C et 1400°C s'explique de façon différente selon le cas. Le bore amorphe se cristallise dans cet intervalle de température en donnant du bore rhomboédrique β , et la recristallisation entraîne une disparition de porosité. Pour le sous oxyde c'est, en fait, la réaction qui a lieu à cette température.

Le début du frittage se passe à des températures assez différentes : 1600°C pour le bore et 1800°C pour le sous oxyde. Cette remarque peut être confortée par les valeurs de viscosité, portées au tableau 3D, qui prouvent que le bore se fritte à plus basse température que le sous oxyde.

Nous pouvons ainsi tirer un certain nombre de renseignements intéressants, et situer par exemple le moment opportun pour mettre la pression nominale. En effet pour permettre un dégagement des gaz contenus dans la poudre de départ on n'a pas intérêt à commencer la montée en température sous forte pression, par contre si l'on observe une densification lors de la montée en température comme c'est le cas par exemple pour la recristallisation du bore alpha, il peut être intéressant de traverser cette période à plus forte pression et obtenir ainsi dès ce moment une meilleure densification, et diminuer d'autant la longueur du palier de température. Cette étude sera reprise lorsque le pilotage informatisé de notre presse nous permettra de fixer plus précisément les paramètres. On peut d'autre part préciser ainsi le début de la densification et repérer les différences selon les modes de préparation, cette dernière considération peut être complétée par les valeurs de viscosité calculées en palier.

3421-Comparaison des cinétiques et des modèles.

Le programme 'A', qui nous a permis de tracer la cinétique de densification, sélectionne ensuite l'intervalle de densification isobare et isotherme, pendant lequel nous allons vérifier la validité des différents modèles. Il nous demande ensuite le modèle retenu (1 à 5).

Une revue des modèles de frittage a été donnée par PASTOR (R6) (le problème sera repris dans son ensemble au chapitre 5), nous en avons choisis cinq, en nous limitant dans un premier temps, à des modèles "newtoniens" pour lesquels la cinétique de frittage est directement proportionnelle à la pression exercée, en effet l'incertitude sur la pression nous a empêché de faire une étude valable sur le frittage à différentes pressions qui aurait pu faire mettre en évidence des mécanismes non newtoniens. Il apparaît que les données expérimentales ne permettent pas de trancher entre les différents modèles (R45).

1	MURRAY	$\ln Q = \ln Q_0 - \frac{3.P}{4.\eta} \times T$
2	KOVALCHENKO 1	$\ln (3-Q)^{5/3} \cdot Q^{1/3} = \ln (3-Q_0)^{5/3} \cdot Q_0^{1/3} - \frac{P}{4.\eta} \times T$
3	SKOROKHOD	$\ln Q - Q = \ln Q_0 - Q_0 - \frac{3.P}{4.\eta} \times T$
4	KOVALCHENKO 2	$\ln (3-Q)^{5/3} \cdot Q^{1/3} = \ln (3-Q_0)^{5/3} \cdot Q_0^{1/3} - \frac{P}{4.\eta} \times \ln (1+bt)$
5	SCHOLZ	$\ln Q = \ln Q_0 - N \times \ln (1+t)$

Régression linéaire : $Y = B - A \times X$

Tableau 3C : Modèles de frittage sous charge, sous leur forme intégrée.

Tous ces modèles choisis (voir tableau 3C) peuvent se ramener, sous leur forme intégrée, à une relation linéaire entre $F_{\text{mod}}(Q)$ une fonction qui ne dépend que de la porosité et :

* le temps pour les modèles de première espèce (MURRAY (R2), KOVAL'CHENKO (R3), SKOROKHOD (R11), McCLELLAND (R9)),

* $\ln(1+bt)$ pour les modèles de deuxième espèce faisant intervenir la croissance des grains (KOVAL'CHENKO (R18), SCHOLZ avec ses deux modèles (R13)).

C'est à dire que la plupart des modèles peuvent se ramener sous leur forme intégrée, à deux relations linéaires entre $F_{\text{mod}}(Q)$ une fonction qui ne dépend que de la porosité, et le temps pour les modèles de première espèce, ou $\ln(1+bt)$ pour les modèles de deuxième espèce faisant intervenir la croissance des grains. Dans le cas des modèles de seconde espèce, 4 et 5, le programme doit calculer le coefficient b du logarithme dans un premier temps sur tout l'intervalle du palier.

Le programme affiche $f(Q)$ en fonction du temps t ou de $\ln(1+bt)$. L'opérateur sélectionne alors l'intervalle dans lequel la courbe peut être assimilée à une droite.

Le programme affiche alors la figure 3h (cas du bore) où est indiquée la droite de régression correspondant à l'intervalle indiqué au dessus. De plus, le coefficient de régression r^2 permet de repérer la qualité de cet ajustement. Pour les modèles de seconde espèce le coefficient b est recalculé sur ce nouvel intervalle, cela modifie l'aspect de la courbe. Si l'intervalle ne paraît pas correct on le redéfinit.

S'il paraît bon, le programme continue, et affiche la différence entre la courbe et la droite de régression. Cette figure correspond à une expansion d'échelle par rapport à la précédente.

On peut se trouver dans plusieurs cas. Le premier cas indiqué sur la figure 3i, correspondant à 3h, nous montre une partie linéaire, les différents points expérimentaux reliés entre eux, sont situés de part et d'autre de la droite de régression : dans cet intervalle la résolution de la mesure est moins bonne que la précision de l'affinement.

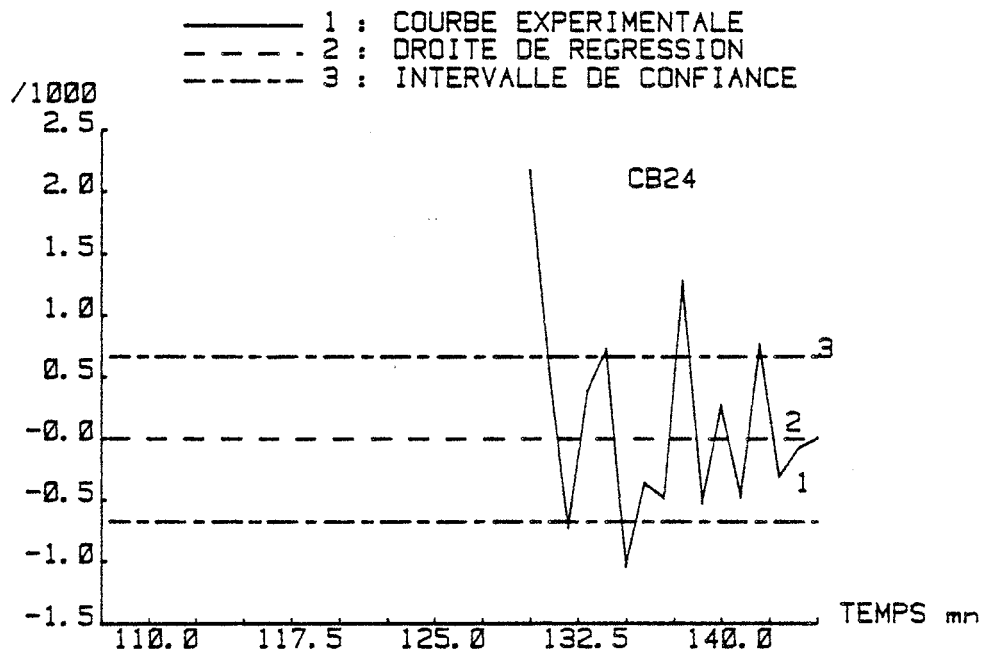


Figure 3i : Ecart entre la droite et la courbe expérimentale de la figure 3h.

A l'opposé le cas suivant, indiqué sur la figure 3j, montre des fluctuations assez régulières, probablement dues à de légères variations de pression ou de température lors de la compression, l'échelle de cette figure étant très dilatée on perçoit de très faibles variations.

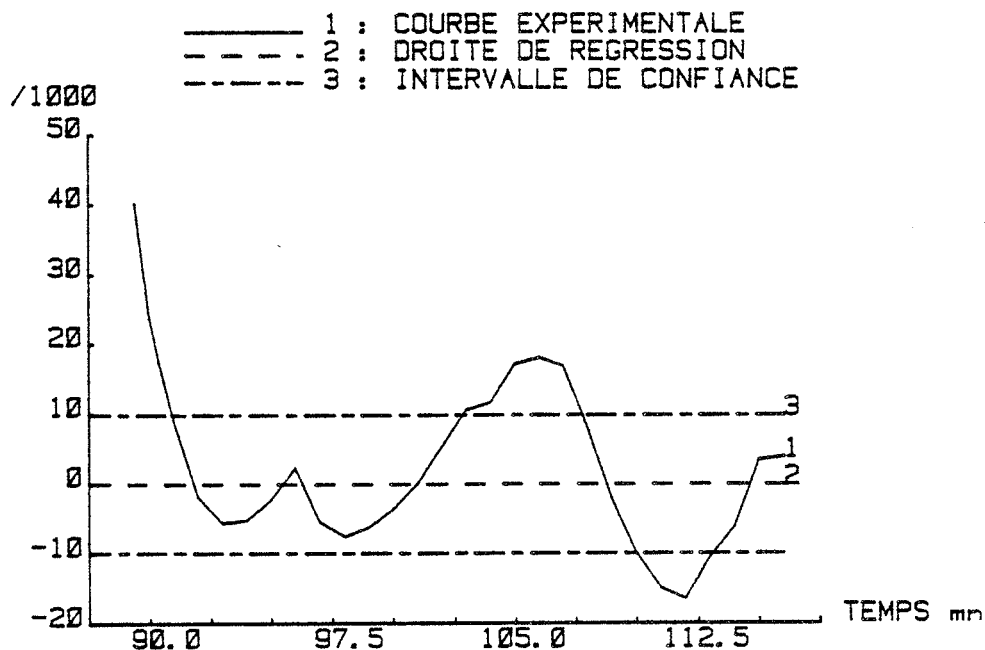


Figure 3j : Exemple de fluctuations de pression et de température.

Le dernier cas montre une courbure assez régulière, figure 3k, prouve que, dans ce cas la dispersion des mesures est supérieure à l'erreur de la

formulation théorique ; en fait cette forme, peu fréquente, peut provenir soit d'un problème de diffusion chimique soit d'une mauvaise valeur de la densité théorique ou de la densité finale.

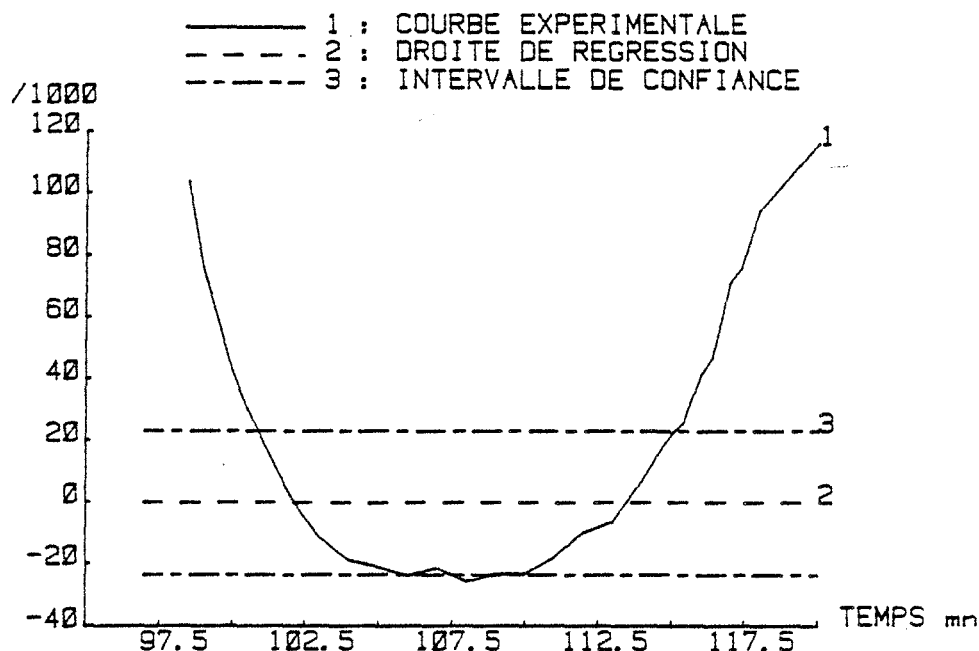


Figure 3k : Exemple de modèle non vérifié.

Les figures 3l et 3m, montrent l'influence de la valeur de la densité théorique sur les courbes cinétiques, ici $\ln Q$ modèle de MURRAY. Il s'agit des mêmes données expérimentales d'une compression a chaud de carbure de bore B_xC (13,4%C), l'introduction de deux valeurs de la densité théorique : 2,49 pour 3l (d'après les paramètres de maille correspondant à la teneur en carbone (R239) et 2,512 pour 3m, valeur qui minimise l'écart entre le modèle et la cinétique.

Bien que la différence soit de un pour cent, cela modifie considérablement la forme des courbes sans affecter beaucoup le coefficient de viscosité (l'intervalle de linéarité pris en compte n'est pas le même). Le calcul d'incertitude de l'annexe 2, figure 3e, avait souligné la grande incertitude sur le calcul de la porosité en dessous de 5%, l'exemple présent montre qu'il ne sagit pas d'une dispersion des résultats mais d'une déformation des courbes cinétiques pouvant faire apparaître de "pseudo" régimes cinétiques.

AFFINEMENT DU MODELE : MURRAY. DTH = 2.49
 $r^2 = .9973711$ INTERVALLE : 47.0 80.0
 VISCOS : 3.131E11 POISES

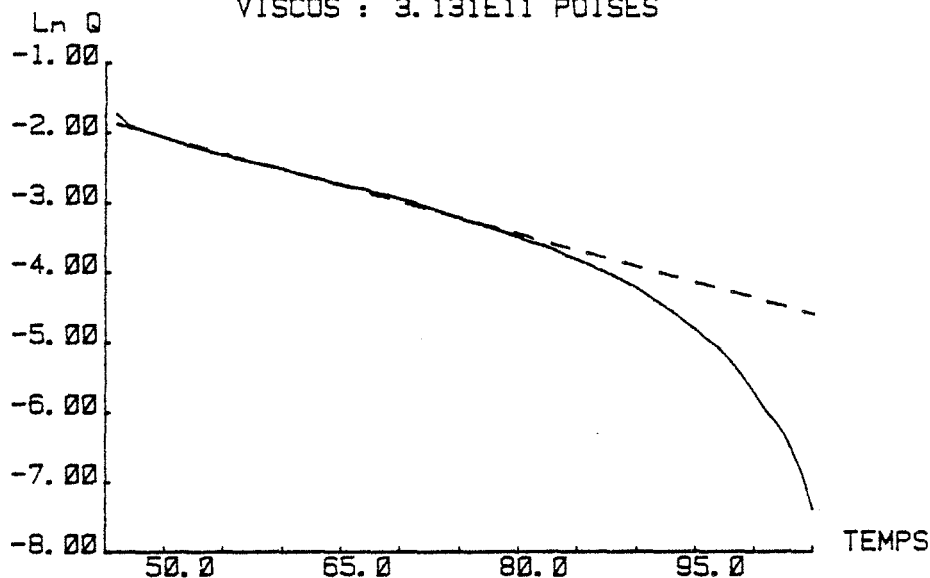


Figure 3l : Carbure de bore (CB99) poudre préalliée, densité théorique choisie : 2,49.

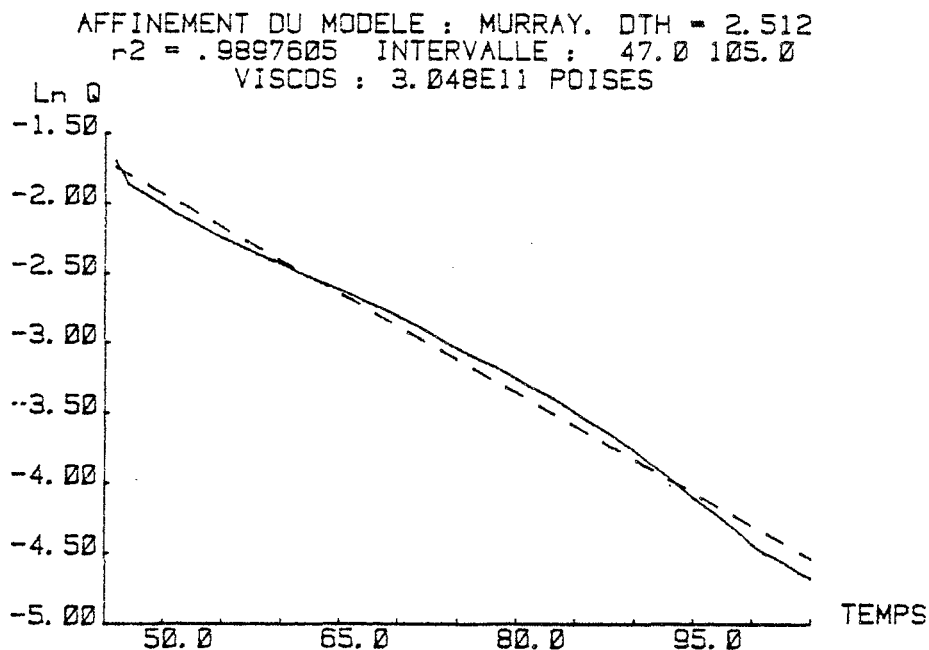


Figure 3m : Carbure de bore (CB99) poudre préalliée,
 densité théorique choisie : 2,512.

Ces remarques qualitatives peuvent souvent être reliées au coefficient de régression, mais elles apportent des renseignements supplémentaires intéressants sur la précision des mesures, la validité de tel ou tel modèle etc.. On peut remarquer dès à présent que, dans la plupart des cas, pendant la première partie du palier de température, les modèles sont loin d'être suivis, il y a une étape de mise en pression.

3422-Les différents modèles.

La comparaison élémentaire des modèles sur la seule base du coefficient de régression voir tableau 3D montre qu'aucun modèle ne distance les autres et même selon les préparations leur ordre peut varier. Par ailleurs nous n'avons pas pu établir pour la même courbe cinétique des domaines privilégiés pour tel modèle et donc pour tel mécanisme. Nous reprendrons en détail cette discussion au chapitre 5.

3423-Les valeurs de viscosité.

Il est donc justifié de choisir le modèle le plus simple de MURRAY (R2), en considérant que les forces de tension superficielle et la scission critique sont négligeables, on est conduit à la forme considérablement simplifiée de l'équation d'origine :

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{4P}{3\eta} Q \quad (\text{E 3.7}) \quad \text{et sous forme intégrée} \quad \ln Q = \ln Q_0 - \frac{4P}{3\eta} t \quad (\text{E 3.8})$$

En sélectionnant l'intervalle où $\ln Q$ varie linéairement avec le temps on peut calculer le rapport P/η et donc la viscosité η que nous considérons plus comme un coefficient mettant en évidence l'aptitude au frittage que comme une grandeur ayant une signification physique. Cette viscosité diminuant avec la température, on retrouve bien que la vitesse de densification augmente avec la température.

La comparaison des valeurs de viscosité de différents produits comprimés à la même température, nous permet de comparer efficacement leur aptitude au frittage (voir tableau 3D). Ce choix qui peut paraître arbitraire sera justifié par la suite (§548).

n°	phase	pression MPa (montée) palier	palier temp. °C	durée mn	porosité % fin intervalle validité	η viscosité poises	ordre des modèles	
CB18	TiB ₂	40	2095		3,4	25-8	1,70 . 10 ¹¹	2 3 1 5 4
CB20	TiB	40	1550		4,8	21-8	0,729. 10 ¹¹	1 3 2 5 4
CB24	B _{amorphe}	(29,0) 40	1740	40	14	16,5-14	16,74 . 10 ¹¹	5 2 4 3 1
CB27		(19,5) 40	1850	20	1	4,4-1	0,743. 10 ¹¹	3 2 1 5 4
CM1		(8,0) 32,5	1800	30	1,5			
CB36	B _{alpha}	(10,0) 40	1880	30	4,5	8,9-4,5	1,303. 10 ¹¹	
CB41	B _{bêta}	(20,0) 40	1700	20	1,3	8,1-1,7	1,49 . 10 ¹¹	
CB22	B ₁₂ O ₂ ^r	(20,0) 40	1960	25	5	16-6	1,47 . 10 ¹¹	4 2 5 3 1
CB25		(28,6) 40	1985	30	4	14-4	2,75 . 10 ¹¹	1 3 5 2 4
CB26		(34,0) 40	1985	20	2	4,6-2	2,01 . 10 ¹¹	4 5 2 1 3
CB28	B ₁₂ O ₂ ^P	(24,0) 40	1990	15	0,4	6,5-0,4	0,52 . 10 ¹¹	
CB99	B ₁₃ C ₂ ^r	(8,0) 32,5	2100	60	a ₀ b _{1,7}	15-3 16-1,7	3,13 . 10 ¹¹ 3,67 . 10 ¹¹	1 3 2 5 4
CM2	B ₄ C ^P	(8,0) 32,5	2100	30	0,4			
CM3	B ₉ C ^r	(8,0) 32,5	2100	60	8,5			
CM4		(8,0) 32,5	2100	120	2,5			

Tableau 3D : Affinements des modèles de compression à chaud pour différents produits.

^a d_{th}=2,49 densité théorique du carbure de bore, d'après les paramètres de maille

^b d_{th}=2,53 densité théorique donnant le meilleur affinement

^r phases préparée par compression à chaud réactive (B+B₂O₃) ou (B₄C+B)

^P phases préparée par compression à chaud d'une poudre préalliée.

Il est intéressant de constater un manque de cohérence entre les différentes valeurs de viscosité, la précision étant mauvaise sur la température et surtout sur la pression P. Une amélioration des différents paramètres et des mesures s'impose. Dans le cas du sous oxyde de bore la présence de bore élémentaire peut faire considérablement baisser la valeur de la viscosité et expliquer certaines différences pour des raisons chimiques.

3424-Les erreurs sur la densité théorique.

Le cas des produits de faible porosité est intéressant, il souligne la difficulté de la mesure de la porosité quand celle ci est très faible et son incidence sur la précision des calculs.

Pour les composés légers comme les nôtres, la présence d'impuretés peut modifier de façon sensible cette valeur, qu'elles soient présentes dans le produit de départ ou introduites après lors du broyage.

Dans le tableau 4C nous avons porté dans une colonne : DO la "densité théorique affinée", obtenue à partir du modèle de MURRAY en utilisant la densité comme un coefficient d'ajustement du modèle. Cette valeur est proche de la densité réelle théorique quand le produit a une porosité presque nulle, par contre elle s'en écarte fortement pour les produits faiblement densifiés. L'équation de ce modèle ne permet donc pas de calculer une valeur approchée de la densité.

35-Conclusion

Le calcul de l'évolution de densité tout au long de la compression nous donne des renseignements très intéressants sur l'évolution physico-chimique de l'échantillon aux différentes températures. Cet aspect est éludé par la plupart des auteurs qui, de façon académique, ne s'intéressent en général qu'à la dernière partie de la compression : le palier de pression et de température. Pour ce faire, ils tentent d'atteindre le plus rapidement possible ce domaine avec le minimum de densification pour vérifier un modèle cinétique pendant le temps le plus long possible. Or, pour progresser dans la connaissance du frittage sous charge, il semble nécessaire que les études théoriques se rapprochent plus des conditions réellement utilisées en fabrication, conditions qui tendent à minimiser le temps à haute température que ce soit pour des raisons économiques que de limitation de la croissance des grains. La méthode proposée donne de nouveaux types de renseignements.

Des améliorations technologiques sont à apporter pour mieux connaître et fixer la pression appliquée, pour lire avec plus de précision le déplacement et améliorer le transfert des résultats depuis la presse jusqu'au calculateur. La commande informatisée de notre presse devrait nous permettre d'améliorer sensiblement la précision de ces résultats, la limite sera alors la détermination de la porosité finale, c'est à dire les valeurs relatives de la densité finale et de la densité théorique du produit étudié.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION ET PROBLÈMES CHIMIQUES

LIÉS AU FRITTAGE SOUS CHARGE

4-Préparation et problèmes chimiques liés au frittage sous charge.

Nous ne considérerons ici que l'élaboration d'échantillons denses par compression à chaud, la préparation des poudres et leur caractérisation a été vue par ailleurs (chapitre 2) la tableau 4A récapitule les préparations finales des poudres avant frittage.

Nature de la phase	Origine du produit		préparation		attaque HCl perte	granulométrie		
			broyage durée (vitesse)	tamissage		\bar{x} μm	tranche la plus grosse	tranche la plus fine
bore rhomb. bêta	CERAC PURE 325 mesh 99,5% pur B-1121 (1732-B)	BB0	-	-	-	25	5% > 57 μm	5% < 3 μm
		BB1	2H (1,5)	-	-2,5%	19,8	5% > 45 μm	8% < 3 μm
		BB2	-	TF (73%)	-1,2%	24,4	5% > 50 μm	5% < 6 μm
		BB3	1H (1)	-	-5,1%	23,5	5% > 57 μm	7% < 3 μm
bore amorphe	CERAC PURE 5 μm 94-96% en B	BA1	-	-	-2,8%	1,4	4% > 5 μm	49% < 1 μm
bore rhomb. alpha			-	-	-	3	5% > 6 μm	18% < 1 μm
sous oxyde de bore B ₁₂ O ₂	ZnO+B	P1 P2 & P3 P4	O1	-	TF	-	45	8% > 160 μm
			O2	-	F	-	1	5% > 11 μm
		P1 P2	O3	1H (1)	-	-	1,4	5% > 4 μm
		P3 P4	O4	1H (0,5)	-	-	2,8	3,3% > 5 μm

Tableau 4A : Préparation des poudres en vue du frittage.

Attaque HCl : 1g de produit + 10ml HCl (32%, d=1,16) + 20ml H₂O permutée, pendant une heure à ébullition, rincé 2x et séché à 80°C.

BB3: résidu de tamissage de BB2 (26% en masse) rebroyé.

O3 : une granulométrie moyenne de 1,2 μm a été mesurée au nanosizer.

F et TF tamis "fin" et "très fin" se rapporter aux mesures de granulométrie.

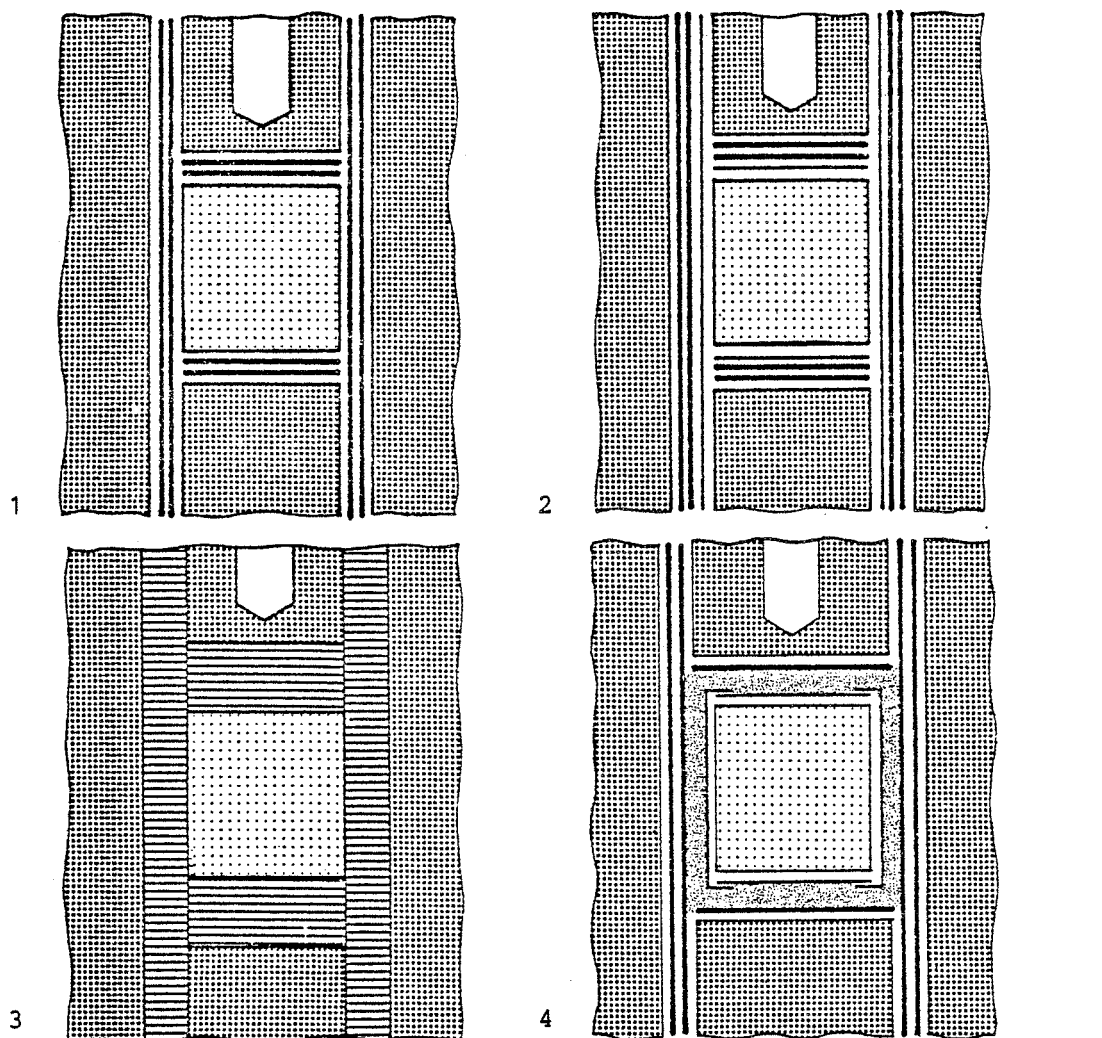
41-Diffusion chimique : barrières.

Le frittage naturel du bore n'a pas permis, d'après des études récentes (R48) (R49) (R50), d'obtenir des produits denses de bonne qualité. Nous n'avons pas pu améliorer sa densification même en utilisant des activants au frittage. De même le sous oxyde de bore, qui se décompose à 1200°C, ne peut pas se friter naturellement. Nous avons donc été conduits à préparer des échantillons denses de bore et de sous oxyde de bore par compression à chaud.

Si le problème de la compression à chaud, réactive, du sous oxyde a été partiellement résolu, les tentatives publiées pour le bore et le carbure de bore ont été des échecs. Le bore est très réactif à haute température principalement avec le carbone que les températures de frittage nous obligent à employer (cf § 3213). Cette diffusion du carbone n'intervient pas seulement pour le

bore mais aussi pour tous les composés riches en bore (R52), comme les composés B-Si (R102), ou $B_{12}P_2$ pour lequel BUFORD (R412) n'a obtenu que 50% de densité en le comprimant à 2000°C.

La mise au point, pour le bore, de barrières de diffusion chimique s'opposant à l'interdiffusion du bore et du carbone, peut être extrapolée aux autres composés du bore à la condition que la barrière reste inerte jusqu'à la température de frittage du produit, 2200°C pour le carbure. Le procédé permettra alors l'obtention de produits compacts de densité élevée pour toutes les phases à haute teneur en bore (B_4C à $B_{10,5}C$ (R52), ainsi que des composites $B+B_{10,5}C$ et $B+B_6O$) et ceci sans adjonction d'éléments d'activation de frittage (R118) (R245). On peut envisager de maîtriser la microstructure du produit fritté, ainsi que préparer des formes simples directement utilisables (cylindres, plaques, tubes...). Nous allons donc étudier dans un premier temps les problèmes de diffusion chimique lors du frittage sous charge du bore, puis les cinétiques de frittage sous charge du sous oxyde de bore et du bore.



échantillon

poudre nitrure
de bore
BN

comprimé

— tantale (0,1mm)

— Papyex (0,5mm)

matrice

graphite

Figure 4a

Barrières de diffusion chimique :

- 1) Graphite et papier graphité (Papyex)
- 2) Papier graphité (Papyex) et tantale
- 3) Nitrure de bore précomprimé à chaud
- 4) Papier graphité (Papyex), tantale et nitrure de bore en poudre.

411-Cas de la compression à chaud du bore.

4111-Compression dans du graphite.

Malgré la contamination des échantillons par le carbone, certains auteurs ont essayé d'opérer directement dans une matrice de graphite sans protection. En comprimant du bore dans du graphite à 2000°C pendant 10 heures sous argon, KIEFFER (R54) a obtenu des échantillons qui ne contenaient que du carbure de bore. Ce résultat a été vérifié en frittant du bore à une température plus basse (voir tableau 4B). Pour faciliter le démoulage et éviter que l'échantillon obtenu "colle" à la matrice (entraînant la destruction de cette dernière) nous avons interposé entre la matrice et l'échantillon deux feuilles de graphite de 5mm d'épaisseur (Papyex de provenance "Le Carbone Lorraine") (figure 4a1).

Les différentes phases observées ont été caractérisées par radiocristallographie et par microsonde électronique, permettant la mise en évidence de bore, de carbure de bore et de carbone libre (R59) (R109). Les échantillons obtenus par cette technique sont caractéristiques de la diffusion d'un système comportant trois phases avec la succession, en partant du centre de l'échantillon, de bore rhomboédrique β , et de carbures de bore à concentration en carbone croissant de $B_{10,5}C$ jusqu'à B_4C BOUCHACOURT (R245) (R239) et au carbone.

La forte interdiffusion du bore et du carbone entraîne un effet KIRKENDALL, et une fissuration de l'échantillon, surtout à l'interface $B-B_{10,5}C$ fracturant l'échantillon au démoulage et au tronçonnage.

Chemisage	fig	phase résultante de l'intérieur vers l'extérieur		conditions de la compression	observations
papier graphité 0,5 mm	4a 1 *	bore		1750°C à 1820°C 30 mn 32,5 MPa	effet KIRKENDALL fissuration de l'échantillon à l'interface B-B _{10,5C}
		carbure B _{10,5C}			
		carbure B _{4C} et C libre			
tantale 25µm 50µm 100µm	4a 2 *	bore	a _h =10,932 c _h =23,945	1800°C 30 mn 32,5 MPa	diffusion perpendiculaire à l'axe de pressage. Couche extérieure de TaB ₂ plissée rectification cylindrique nécessaire
		1mm 1mm B _x C + TaB ₂ 0,5mm			
cylindre BN usiné, gr A Carborundum faces BN en poudre	*	bore			contamination en oxygène provenant du liant B ₂ O ₃ du barreau de BN, fissuration à l'interface B-B ₁₂ O ₂
		0,5 à 1 mm de B ₁₂ O ₂	a _h = 5,399 c _h =12,353		
BN comprimé à chaud faces BN en poudre	4a 3 *	bore	a _h =10,936 c _h =23,313	1800°C 30 mn 32,5 MPa	décollement spontané de la couche ext. de B ₁₂ O ₂ , nombre faible (environ 4) d'opérations possibles avec une même barrière
		pellicule ext.de B ₁₂ O ₂	a _h = 5,399 c _h =12,358		
tantale 50µm et BN en poudre	4a 4	bore		1740°C à 1880°C 20-40 mn 40,0 MPa	Couche extérieure plissée de TaB ₂ , rectification cylindrique nécessaire
		TaB ₂			

* voir aussi BOUCHACOURT (R239)

Tableau 4B : Barrières de diffusion pour la compression à chaud de bore à 1800°C.

KIEFFER (R54) n'a pas observé expérimentalement ces phénomènes et n'a obtenu que du carbure de bore. En fait il a utilisé une température de frittage trop élevée : 2000°C très voisine du point de fusion du bore, 2000°C \pm 20°C (R63) (R64) (R111) ou 2050°C (R74), et avec un temps de frittage trop long (10h). Les produits obtenus par cette méthode sont donc de très mauvaise qualité : hétérogénéité, fissures, porosité résiduelle très importante, ils ne peuvent pas être utilisés même en tant que préparation de carbure de bore.

Pour éviter ces inconvénients nous avons essayé plusieurs solutions, plusieurs barrières chimiques (R245). Nous avons regroupé les résultats dans le tableau 4B.

4112-Chemisage du moule par du tantale.

Les métaux réfractaires ont déjà été utilisés pour préparer certains borures, en particulier du carbure de bore (R239). Ils permettent de limiter de façon sensible la diffusion et la carburation de l'échantillon, mais ils peuvent tout de même conduire à une contamination de l'échantillon obtenu, comme une pollution en molybdène de 1,3 à 1,9% (R65).

Le frittage à des températures de l'ordre de 1800°C ne provoque pas de pollution notable du bore par le tantale. Le diagramme de phases du système bore-tantale prévoit la formation d'une phase liquide, un eutectique B-TaB₂, à une température un peu supérieure à 2000°C (R68) au dessus du frittage de B. Mais il n'en est pas de même pour d'autres phases comme le carbure qui se fritte au delà de ces 2000°C et même pour le sous oxyde qui se fritte à une température proche de cette limite.

D'autres métaux réfractaires comme Zr, Mo, W, Re forment aussi des eutectiques avec le bore respectivement à 1975, 2040, 2100 et 2050°C (R418). Mais nous n'avons pas d'information sur les diagrammes ternaires correspondant aux autres phases, oxydes ou carbures de bore.

Une analyse radiocristallographique de l'échantillon de bore comprimé avec une barrière de tantale, montre la présence de bore rhomboédrique bêta de paramètres (hexagonaux) : $a_h = 10,932\text{\AA}$ et $c_h = 23,945\text{\AA}$ (sensiblement différents des données bibliographiques du tableau 6A), et d'une autre phase que nous avons identifiée à du bore tétragonal 2, mal cristallisé. Cette dernière phase semble due, plus à la présence d'impuretés dans le bore amorphe utilisé, dosé à 97,3% (cf. bore "CERAC" §211), qu'à la contamination par le carbone de la matrice, comme le prouve la comparaison des métallographies d'échantillons préparés avec une barrière BN qui font apparaître de nombreuses inclusions, de diamètre de 1 à 2 microns.

4113-Chemisage du moule par du nitrure de bore.

Le nitrure de bore est un composé très stable, jusqu'à 2500°C en atmosphère d'azote (R224), et qui est souvent utilisé du fait de sa grande inertie chimique (R76) (R77). Ce revêtement a été utilisé par certains auteurs comme SEYBOLT (R92) qui semble avoir comprimé du bore, mais il donne trop peu de détails et les températures citées nous paraissent très fortes, de l'ordre de 1900°C pour le début du frittage, et 2000°C pour le frittage proprement dit. Il existe de nombreux procédés pour obtenir un revêtement en nitrure de bore, leur coût et leur facilité de mise en oeuvre et d'utilisation peuvent varier beaucoup d'une technique à une autre.

Nous avons envisagé plusieurs techniques avant de retenir celles qui paraissaient les meilleures :

- * dépôts à partir d'une dispersion de la poudre dans un liquide volatil (R34), alcool ou toluène (R33) (R35) (R36) ou dans un aérosol ; ils ne permettent pas d'avoir une barrière de diffusion de bonne qualité ; son adhérence médiocre et de faible épaisseur entraîne la création de ponts de diffusion.

- * dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), (BCl₃, NH₃ ; 1000°C-1500°C), qui permettent d'obtenir suivant les conditions opératoires du nitrure de bore amorphe (turbostratique) ou hexagonal (isotrope ou anisotrope).

* dépôts par projection au plasma, cette technique n'existe qu'à l'état de prototype mais peu d'essais opérés sur BN.

* utilisation de cylindres ou de plaques massives de nitrure de bore, ou compression à chaud in situ de poudre pour obtenir ces cylindres.

* utilisation directe de poudre de nitrure de bore.

A l'exclusion de la première méthode, qui donne une couche trop fine et de mauvaise qualité, toutes les autres techniques peuvent convenir, tout en présentant chacune des avantages et des inconvénients.

41131 - A partir de nitrure de bore massif.

Les études que l'on trouve dans la littérature sont relativement contradictoires, quant à l'interdiffusion du bore et du carbone dans un moule de compression à chaud revêtu de nitrure de bore. Si ZHURAVLEV (R65) observe un maintien des stoechiométries initiales lors de la compression à chaud de carbure de bore, d'autres auteurs indiquent seulement une limitation de l'interdiffusion (R71). La contamination en azote ne dépasse pas des valeurs de 0,08 à 0,1% (R65).

Dans le cadre d'une étude sur la compression à chaud de carbure de bore, CHAMPAGNE (R80) utilise une barrière de diffusion chimique en nitrure de bore massif, en plus du carbure de bore il a été aussi conduit à comprimer du bore. Les résultats qu'il donne prouvent que sa mise en oeuvre est inefficace :

* Pour les mélanges de carbure, malgré des teneurs importantes en bore initial (jusqu'à 15% en poids) le produit final ne contient que la phase du carbure de bore saturée en carbone le B_4C , avec des paramètres de maille relativement stables $a=5,601\text{\AA}$ à $5,608\text{\AA}$ et $c=12,07\text{\AA}$ à $12,10\text{\AA}$, égaux à ceux du B_4C $a=5,607\text{\AA}$ et $c=12,095\text{\AA}$ d'après (R238) (R239). Si la teneur était restée constante on serait plus proche de la composition limite du côté riche en bore (jusqu'à $B_{10,5}C$) avec des paramètres différents voisins de $a=5,651\text{\AA}$ et $c=12,196\text{\AA}$ (R238) (R239).

* La morphologie des phases en présence est indépendante du contenu initial en bore.

* Les dosages montrent un enrichissement jusqu'à 8% en poids en carbone de l'échantillon contenant à l'origine 15% de bore ($8\% = 15\% B - 2 \times 3,6\%$ réagissant avec les 2% de carbone libre contenus dans le carbure de bore de départ).

* Un essai opéré avec du bore pur donne un échantillon final contenant 8% en poids de carbone et des paramètres de maille correspondants à du carbure de bore riche en bore.

L'échec de CHAMPAGNE s'explique par l'utilisation de plaques de nitrure de bore qui n'offrent pas une étanchéité suffisante. On peut faire deux hypothèses : transfert en phase vapeur (hypothèse la moins probable) ou glissement du bore, ou du carbure de bore, entre les plaques créant un pont de diffusion pour le carbone. L'amélioration de cette technique doit donc porter sur l'étanchéité de la barrière.

En plaçant dans la matrice en graphite, d'une part un cylindre de nitrure de bore massif du commerce, percé intérieurement, et d'autre part entre chaque pistons et le bore à fritter, de la poudre de nitrure de bore on obtient des pièces présentant une zone périphérique de $B_{12}O_2$ d'une épaisseur de l'ordre de 0,5 à 1mm. Cette contamination par l'oxygène est due à la présence de 5 à 8% de B_2O_3 utilisé comme liant dans la fabrication des barreaux commerciaux de nitrure de bore. Par contre nous n'avons pas pu mettre en évidence de contamination par du carbone (voir tableau 4B).

41132 - A partir de nitrure de bore comprimé à chaud.

Pour éviter la pollution par l'oxygène BOUCHACOURT (R239) a préparé le tube de nitrure de bore, par compression à chaud avec un noyau en graphite. L'épaisseur du tube obtenu est de 4mm. La teneur en oxygène est faible car aucun anhydride borique n'est utilisé. Les pièces en bore produites par cette technique, présentent à leur surface une mince pellicule de sous oxyde de quelques microns d'épaisseur qui se décolle spontanément par plaques entières lors du démoulage.

L'étude métallographique révèle, dans le cas du bore amorphe "Cerac" les mêmes inclusions que précédemment. Par contre les échantillons préparés à partir de bore alpha (cf§223) sont uniquement composés de bore rhomboédrique bêta, aucune inclusion ne peut être décelée sur les métallographies. Les paramètres cristallographiques sont proches de ceux publiés dans la littérature (tableau 6A). Les impuretés principales (brome, calcium, potassium et phosphore) ont été identifiées par fluorescence X.

Le principal inconvénient de cette méthode provient de la durée de vie du revêtement en nitrure de bore : 2 à 4 opérations pour les conditions de frittage, du fait de sa fragilité, de sa faible densité (75%) et surtout de sa structure lamellaire orientée perpendiculairement à l'axe de pressage qui favorise l'apparition de fissures dans lesquelles la poudre comprimée a tendance à pénétrer. Cet inconvénient pourrait être supprimé en utilisant une barrière de BN obtenue en phase vapeur (CVD), à condition d'obtenir une orientation préférentielle des lamelles parallèlement à l'axe de la compression qui faciliterait le glissement de l'échantillon le long des parois.

41133 - Chemisage simultané par du tantale et du nitrure de bore.

En fin de compte c'est la facilité de mise en oeuvre qui est le critère de choix le plus important entre les différentes méthodes qui permettent de préparer une couche de nitrure de bore assez épaisse, résistante et étanche.

L'utilisation directe de poudre de BN n'est possible qu'avec des échantillons se présentant déjà sous forme de pastille comme le mélange réactif $B-B_2O_3$ précomprimé (R34) (R35). Les produits en poudre se mélangent au remplissage de la matrice donnant un produit final de mauvaise qualité avec de nombreuses inclusions de BN, principalement à la périphérie de l'échantillon. Pour éviter la méthode précédente qui demande une longue préparation d'une couche massive de BN, nous avons utilisé une enveloppe métallique (de tantale) pour contenir l'échantillon en poudre et l'isoler de la poudre de BN. Cette enveloppe se présente sous la forme d'une feuille de faible épaisseur (0,1mm ou moins) roulée et placée dans une matrice cylindrique, la poudre y est placée et comprimée à froid, les faces du cylindre ainsi formé sont fermées par des rondelles du même métal, les bords de la face cylindrique sont repliés de façon à retenir le tout. On obtient ainsi une enveloppe cylindrique étanche, celle ci peut être soudée point par point pour garder sa forme, mais plus simplement les bords repliés tiennent l'ensemble.

Ce cylindre, aisément manipulable, est placé dans la matrice revêtue de Papyex et de la poudre de nitrure de bore est bourrée entre les parois sur une épaisseur de 1mm (voir figure 4a4), un tube ajusté servant de piston permet cette opération, tout en centrant parfaitement la pastille dans la matrice. Le frittage de la couche extérieure de nitrure de bore s'opère en même temps que celui de l'échantillon. Nous pouvons ainsi protéger le bore de toute pollution par le carbone. Bien que celle ci n'ait pas été mise en évidence, l'analyse par activation (cf.§155) de rondelles d'un échantillon de bore ainsi préparé (CB24), fait apparaître un déficit de 3,4% en bore sur l'extérieur par rapport au coeur, montrant qu'il y a tout de même une certaine diffusion d'impuretés (azote ou carbone vraisemblablement). Nous avons vérifié par microsonde que le tantale ne diffusait pas de façon significative dans l'échantillon.

412-Conclusions sur les barrières.

Les essais de compression à chaud, de produits à base de bore, dans un matrice de graphite revêtue ou non avec une couche de tantale se sont soldés par des échecs. Par contre le nitrure de bore hexagonal BN s'est avéré être une très bonne barrière chimique à l'interdiffusion du bore de l'échantillon et du carbone de la matrice. Deux méthodes différentes ont été mises au point:

* Le revêtement en nitrure de bore seul permet de préparer des échantillons de toutes ces phases, à toute température, mais nécessite une mise en forme préalable de la couche de BN massive d'épaisseur suffisante (supérieure à 1mm).

* Le revêtement simultané par une feuille de tantale et par de la poudre de nitrure de bore est plus facile à mettre en oeuvre mais la présence d'un eutectique B-TaB₂ à 2000°C, limite son utilisation au bore et au sous oxyde qui se frittent en deçà de cette température.

Les pertes en produits sont très faibles dans le cas de la couche de BN comprimée à chaud et, un peu plus importantes pour une enveloppe métallique à cause de la nécessité du décapage de la couche extérieure de TaB₂.

42-Compression à chaud du sous oxyde de bore.

421-Le sous oxyde de bore.

La phase sous oxyde B₁₂O₂ commence à se décomposer dès 1300°C (cf. §652), elle ne peut donc être frittée que sous pression, à froid avec de fortes pressions de l'ordre de 11.10³ MPa (R32), ou à chaud vers 1800 2000°C sous plus faible pression 40 MPa. Bien que le frittage de la poudre de sous oxyde soit possible, seul le frittage réactif semble connu (R34)(R35), il se forme in situ, par la réaction du bore sur l'anhydride borique (voir équation E3.1 du §323), réaction qui a lieu dans l'intervalle 1300°C-1500°C d'après (R34) et un peu plus bas vers 1000°C-1400°C d'après nos observations (fig.4b2 4b3), en tout état de cause bien en dessous de 1600°C la température de début de frittage.

Ce n'est donc pas à proprement parler un frittage réactif, ni un frittage en présence d'une phase liquide comme cela peut être le cas dans d'autres systèmes céramiques. Les trois étapes : réarrangement des particules à la fusion d'un des réactants, cinétique de réaction avec une phase liquide, et frittage proprement dit, se trouvent parfaitement séparées.

Comme nous l'avons vu, la meilleure barrière chimique contre la diffusion du carbone est le nitrure de bore BN qui est inerte tant vis à vis du graphite que de nos composés. Nous utilisons pour la compression à chaud du sous oxyde la méthode décrite au §41133, celle utilisant une enveloppe de tantale.

422-Le frittage réactif.

4221-La méthode connue dans la littérature.

Comme nous l'avons évoqué au dessus, seul le frittage réactif du sous oxyde de bore a été réalisé précédemment.

42211-La barrière de diffusion.

L'utilisation du tantale et du nitrure de bore comme barrière de diffusion est connue. Selon les cas le tantale peut se trouver entre le graphite et le BN ou entre l'échantillon et le BN. Certains auteurs (R34)(R35)(R36)(R37)(R38) proposent de revêtir directement la matrice en la badigeonnant avec du nitrure de bore dispersé dans un alcool et en faisant sécher la couche ainsi obtenue. Même en disposant des rainures, comme il est proposé, cette couche est peu adhérente comme nous l'avons vu dans la discussion préliminaire sur le bore. Les opérations proposées pour mettre en oeuvre le revêtement et la pré-compression du mélange réactif semblaient longues et assez peu fiables. Comme le signalent les auteurs eux mêmes, la présence d'une phase carbure à la périphérie de l'échantillon rend nécessaire un usinage, ce qui n'était pas prohibitif dans le cas des grosses pièces qu'ils préparaient.

Tableau 4C - Caractéristiques de produits comprimés à chaud.

n°s	produits de départ	montée		palier			produit final				caractéristiques des phases			densité théo. affinée: DO	densité théorique RX	Viscos. MURRAY 10 ¹¹ poises	Domaine validité MURRAY porosité	ordre des modèles	autres données
		P MPa	T °C mn	P MPa	T °C	mn	phase	Dens.	Q %	analyse % masse	V _r O	V _r B	I _x B						
CB17	Bamorphe ¹	28,6	34	40	1700	2	BB												étalon B, fluo. X: Mg, Mn, Ca
CB23		-	-	-	-	-	BB	2,02						2,172	2,35				
CB24		29,0	20	40	1740	40	BB	2,026	14	99% B				2,267		16,68			
CB33		40,0	34	40	1780	25	BB+B ₁₂ O ₂	2,04	13		105,8	824,9	*49		2,54B ₁₂ O ₂				VS DT EP, X BB : 35 pics
CB27		19,5	24	40	1850	20	BB+B ₁₂ O ₂	2,325	1		103,0	827,4	*28	2,375	2,61B ₁₂ O ₂	° 1,52	4,4 1		VS EP, X BB : 47 pics
CB41	B _β ²	20,0	17	40	1700	20	BB	2,327	1,3					2,357		° 1,49	8,2 1,7		
CB43				40			BB	2,317	1,4										
CB36	B _α ³	20,0	28	40	1870	30	BB	2,25	4,3	+99%B		824,3		2,31		5,15	7,5 4,5		
CB37		20,0	28	40	1670	30	BB+B ₁₂ O ₂	1,821	23		104	823,4	*58						VS DT, X BB : 35 pics
CB02	(B+B ₂ O ₃) ⁷	B ₁₂ O		32		1900	B ₁₂ O ₂ +BB	2,37			104,6								2 zones, phases différ.
CB05		B ₁₀ O		30	40	1870	20		2,15	17,3		103,8		5		4,41	33,5 21		
CB10		B ₁₀ O		24	40	1900	rhomb ?	2,241		2,5% O	111,5		0,3						
CB03		B ₁₀ O		20	40	1925	20	B ₁₂ O ₂	2,24	13,8	105-					3,54	28 16		
CB07		B ₁₀ O			59	1960	17	B ₁₂ O ₂ +BB	2,557	1,7	-	835,7	15	2,599					mauvais X : B ₁₂ O ₂
CB04	(B+B ₂ O ₃) ⁷			40	1800	20		2,14	17,7							5,76	28 19		
CB32		20,0	30	40	1830	46	B ₁₂ O ₂	2,321	12		103,2	823,3	0,1		2,603	1,38	33 3,6		EP, fluo X qq Mg
CB12			28	40	1840	23	B ₁₂ O ₂ +BB	2,331		18,15%O	104,3		0,3		2,575				
CB13			24	40	1930	28	B ₁₂ O ₂ .C ₂	2,409			104,8								V _r C=107,3
CB15		40	60	40	1930	15	B ₁₂ O ₂	2,493		18,85%O	103,7				2,587				
CB21		14,3	42	40	1930	20	B ₁₂ O ₂	2,350	8,9										
CB11			20	40	1960	27		2,47			104,3		0,7		2,575				
CB22		20,0	20	40	1960	25	B ₁₂ O ₂	2,467	3,8		103,3			2,489	2,600	4	8 5		DT DX
CB14		28,6		40	1970	15	B ₁₂ O ₂	2,504			103,8				2,588				
CB25		29,0	23	40	1987	30	B ₁₂ O ₂	2,5	3,8					2,596		2,75	13,6 4		
CB26		20,0	20	40	1990	20	B ₁₂ O ₂	2,522	1,55	15,5% O	103,5			2,557	2,594	° 2,01			
CB40		20,0	20	40	2000	20	B ₁₂ O ₂												
CB30		20,0	24	40	2045	15	B ₁₂ O ₂	2,481			103,3	822,0	0,2	2,508	2,599	° 1,4	3 1,4		EP DX
CB16	(B+B ₂ O ₃) ⁷	B ₁₂ O ₃	28,6	55	40	1850	30	B ₁₂ O ₂	2,480	3	75,2%B	103,4			2,597				19,26% O

CB45	(B+B ₂ O ₃) ⁷ T	20,0	20	40	1910	20	B ₁₂ O ₂	2,527	1,9					2,576		° 2,39	5,4	2,2		EP, 2 ^{ème} phase précipitée
CB47		23,0	20	40	1930	20		2,479						2,509		° 1,62	3,4	1,4		EP, T irrégulière
CB54		20,0	25	47	1970	38		2,497						2,521		° 3,84	3,4	1,1		très écaillé à l'usinage
CB55		20,0	18	30	1970	39		2,188						2,35		° 7,81	9,6	7,1		très écaillé à l'usinage
CB52		20,0	20	40	1975	35	B ₁₂ O ₂	2,205	15					2,231		22,1	18	15		CO
CB56		20,0	16	45	1980	35		2,404						2,473		° 5,09	6,2	3		très écaillé à l'usinage
CB35	Ba1pha+ B ₂ O ₃	20,0	25	40	2010	17	B ₁₂ O ₂	2,368	7,9	19,8%			0,4	2,393	??2,92	1,24				DX, X B ₁₂ O ₂ mauvais
CB09	(B ₁₂ O ₂) ⁴ (E7)			36	1920	15		2,25	13,5		104			2,582		2,77	27	15,6		
CB08				55	1960	18	B ₁₂ O ₂	2,45	5,8		103,9			2,585		2,29	34	8,6		
CB29		24,0	27	40	1960	15	B ₁₂ O ₂	2,580	0,6		103,6			2,591	2,592	° 0,9	5,7	1		DT DX
CB28		24,0	25	40	1990	15	B ₁₂ O ₂	2,589	0,4		103,3			2,601	2,598	0,5	6,5	0,4		DT EP
CB50	(B ₁₂ O ₂) ⁸	(O2)	20,0	22	40	1905	20													EP
CB48		(O3)	20,0	20	40	1900	20		2,507	3,6										EP CO
CB49		(O4)	20,0	21	40	1910	20		2,540											
CB42	(B ₄ C) ⁶ +(B ₁₂ O ₂) ⁴	20,0	24	40	1900	30	rhomb.?	2,266	?					2,439		° 5,03				IR : B ₄ C
CB44	B ₄ C ⁶ +B ₂ O ₃ ⁴ +B ¹			40			rhomb.?													V _r C=109,6, IR : B ₄ C
M321	(B ₄ C) ⁵ +B ¹	8,0	20	32,5	1800	30	B+B ₁₀ .5C		9,0	88,5% B										7,9 % C
CM3		8,0	20	32,5	2000	60	B ₉ C		7,8											(M512)
M192		8,0	20	40	2100	30	B ₄ C		0	77,8% B										21 % C
CB99		8,0	20	40	2100	60	B ₁₃ C ₂	2,49	0	84,9% B										14,65% C
CB20	TiB	14,3	16	40	1550	6	TiB	4,304	4,8							0,73	21	8		
CB18	TiB ₂	14,3	40	40	2095	22	TiB ₂	4,368	3,4							1,70	25	8		
CA01	Al ₂ O ₃	19,1	22	19,1	1640	-	Al ₂ O ₃	3,939												
CB53		23,5	24	47	1660	28	Al ₂ O ₃													
CA02		19,1	21	38,2	1660	35	Al ₂ O ₃	3,986												
CA03		19,1	24	38,2	1680	10	Al ₂ O ₃	3,974												

(précision sur les analyses : bore ± 1,5 %, carbone ± 0,5 % en masse.)

¹ bore amorphe CERAC

² bore rhomboédrique bêta, Cerac Pure 99,5% 325 mesh

³ bore rhomboédrique alpha, BBr₃+H₂

⁴ B₁₂O₂ poudre, 270 mesh (B amorphe¹ 4g +ZnO RP 5,02g)

⁵ B₄C Partiot grade A

⁶ B₄C ESK, 600 mesh

⁷ B₂O₃ Merk + B¹, (19,76% O : B₁₂O₂ si non précisé), T si mélange tamisé

⁸ sous oxyde en poudre ref du § 26

viscosité précédée de ° si d_{th}=DO

DT : diffusion thermique (\$661)

VS : vitesse du son (\$662)

CO : cinétique d'oxydation (\$653)

DX : déconvolution X (\$622)

EP : échantillon poli (\$6)

V_rO volume rhomboédrique de B₁₂O₂

V_rC volume rhomboédrique de B₄C

V_rB volume rhomboédrique de B₈

I₁₀₀B intensité relative de la raie

104 du bore B par rapport à 104

du B₁₂O₂ (pics les + intenses)

I₁₀₀ résultat avec * B/B₁₂O₂

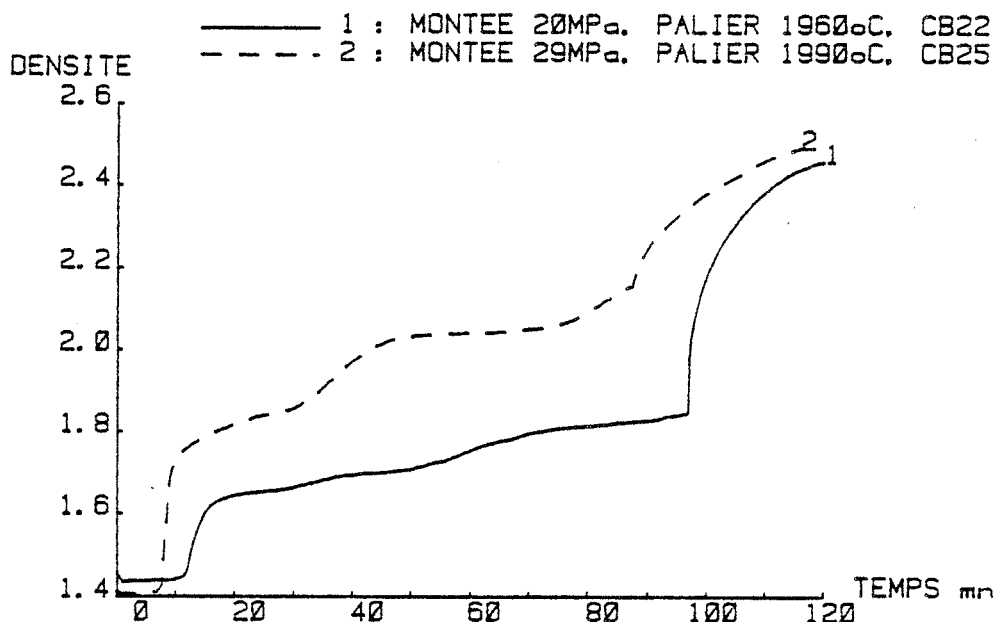


Figure 4b1 : Evolution de la densité lors de la compression réactive de sous oxyde de bore à différentes pressions.

42212-Le mélange des produits réactifs.

Vers 294°C (R34), B_2O_3 fond et le mélange diminue assez rapidement de volume, la phase liquide (visqueuse) venant se glisser entre les particules. Les figures 4b2 et 3 visualisent bien ce phénomène qui dépend de la pression exercée. Il est important d'avoir des particules de faible taille (R34), en effet les grosses particules de l'anhydride peuvent laisser des cavités importantes dans l'échantillon final, cavités de taille inférieure à celle des particules de départ mais que le frittage ne parvient pas à faire disparaître complètement. RHODES et DELAI (R34) ont obtenu leurs meilleurs résultats en rebroyant l'anhydride dans du toluène.

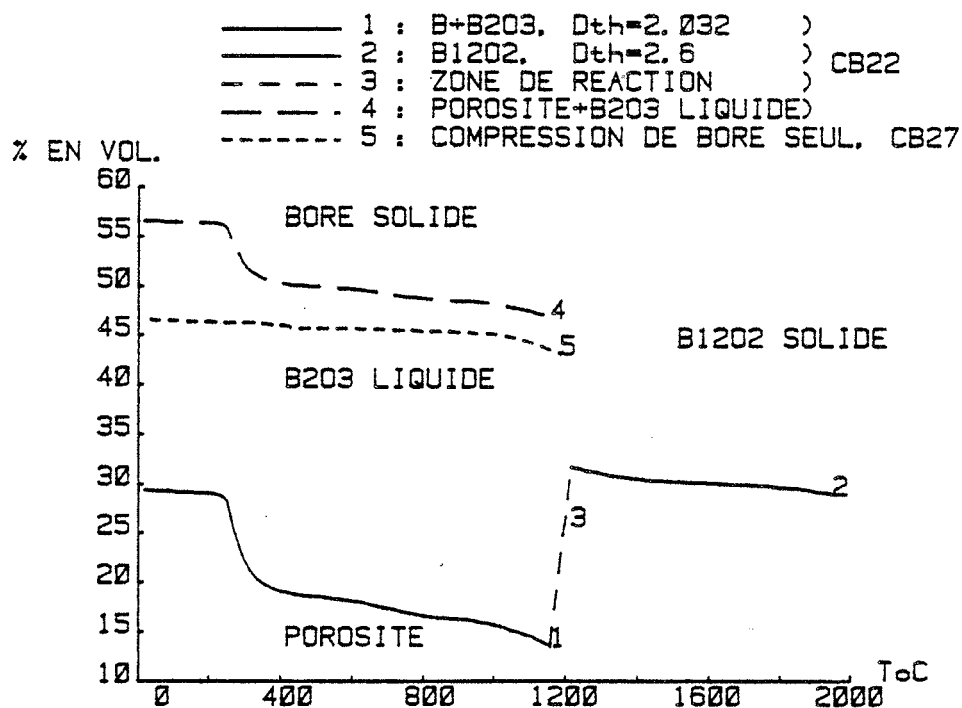


Figure 4b2 : Bilan en volume des phases en présence lors de la montée en température à 20MPa.

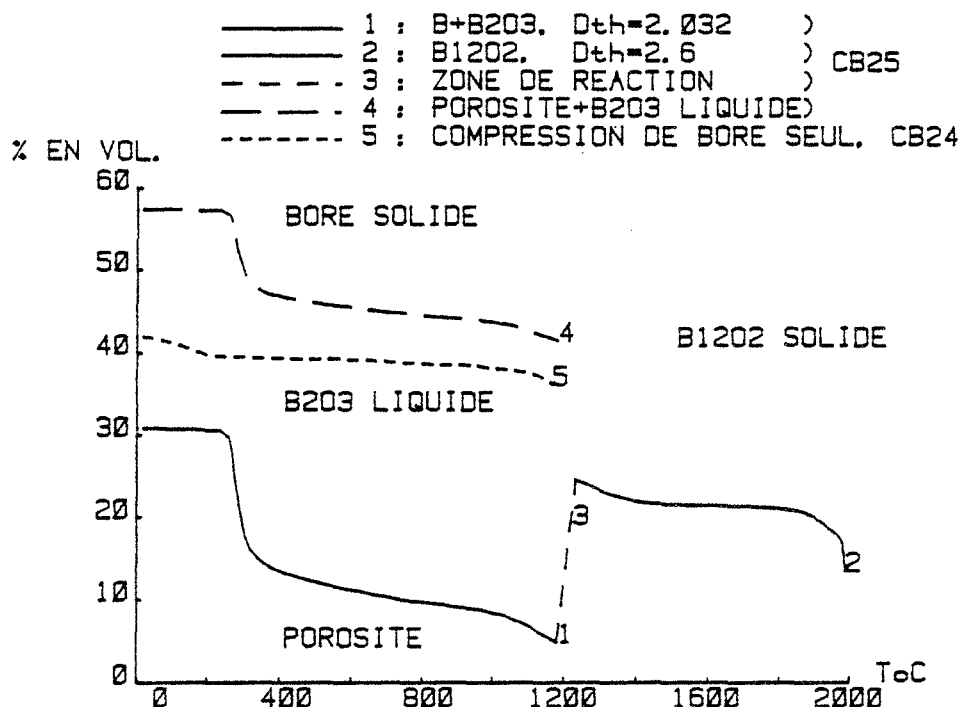


Figure 4b3 : Bilan en volume des phases en présence lors de la montée en température à 29MPa.

Pour améliorer le contact entre les réactants, les auteurs préconisent une précompression, vers 450°C, dans une matrice métallique revêtue avec du tantale ou du papier graphité (Papyex) à 7MPa (R34) ou 20MPa (R35). Cette opération devrait permettre la fusion de l'anhydride borique et rendre la pastille aisément manipulable. Or il s'est avéré (R34) que même à des températures voisines de 800°C, il leur a été impossible de mettre en évidence une éventuelle fusion. Pour autant que l'on puisse utiliser les résultats de RHODES et DELAI (R34) la précompression ne semble pas améliorer le frittage, mais comme dans leurs préparations ils font varier plusieurs paramètres à la fois, il est difficile de différencier leurs rôles respectifs. L'intérêt de cette longue opération ne semble justifiée que par des raisons de mise en oeuvre, nous avons éliminé cette étape rendue inutile par la méthode décrite précédemment.

42213-La vitesse de montée en température.

La programmation de température dans la zone de fusion de l'anhydride borique et surtout de la réaction joue un rôle important sur la phase obtenue, et sur le frittage lui même. La vitesse de montée en température dans l'étape de réaction, influe sur la tenue et la texture des grosses pièces, 5°C/mn est donné comme maximum pour des échantillons de diamètre 75 mm (R34). Nous n'avons pas rencontré de semblable limite fixée par la fissuration des échantillons obtenus, mais nous opérons avec des dimensions plus petites (diamètre 12-15 mm et hauteur 20 mm).

4222-Les conditions opératoires choisies.

42221-Les produits de départ.

Nous avons utilisé principalement du bore amorphe CERAC plus réactif et de l'anhydride de bore MERCK. La qualité du mélange B et B₂O₃ joue un rôle important sur la phase finale. Du fait de la diffusion des réactants, les amas ou les grosses particules d'anhydride peuvent laisser une cavité importante dans l'échantillon final. A l'opposé pour le bore on peut trouver dans la phase finale du bore cristallisé en larges cristaux prouvant la faible diffusion du bore pendant la réaction. Il est donc important d'avoir des particules de faible taille et que les chapelets de particules agglomérées soient éliminés. C'est ce que nous avons fait, pour les compressions CB45 et suivantes, par un

passage sur un tamis fin (40 μ m) qui permet de casser les agglomérats tant de bore que d'anhydride, alors qu'auparavant nous opérons un mélange dans un Turbulat avec des billes de matière plastique.

Le résultat est une plus forte densité à vert pour CB22, CB25 que pour CB45, CB47, c'est à dire que le type de mélange a une influence plus grande sur la densité à vert que la pression appliquée voir la figure 4b4. Mais la réaction, facilitée pour CB45, conduit à une meilleure densification, la courbe 2 dépasse la courbe 1 vers 1800°C.

La densification finale ayant lieu à moins de 2000°C, nous pouvons utiliser comme barrière de diffusion la technique de la feuille de tantale et du BN en poudre.

Si le mélange de départ a un excès de bore par rapport à la composition B_6O , il reste du bore bêta dans la phase finale, à l'opposé un léger excès de B_2O_3 peut, soit rester dans la phase finale, soit provoquer une explosion, si l'excès est important et la montée en température est trop rapide.

Les paramètres de maille du sous oxyde ne sont pas affectés par la variation des teneurs initiales, en accord avec la littérature (R35).

42222-Le programme de température.

Comme le mélange des réactants joue un rôle sur l'échantillon final, nous améliorons l'homogénéité de notre mélange en traversant sous charge l'étape de fusion, mais dans le cas d'une vitesse très rapide de montée en température nous avons rencontré un phénomène explosif. Il en a été de même lors d'essais avec un excès d'anhydride, cette explosion dans l'enceinte est due à la vaporisation brutale de l'anhydride en excès qui ne semble pas avoir le temps de diffuser dans la porosité laissée entre les grains de bore. Cette explosion assez violente détruit le résistor en graphite, et doit donc être évitée à tout prix.

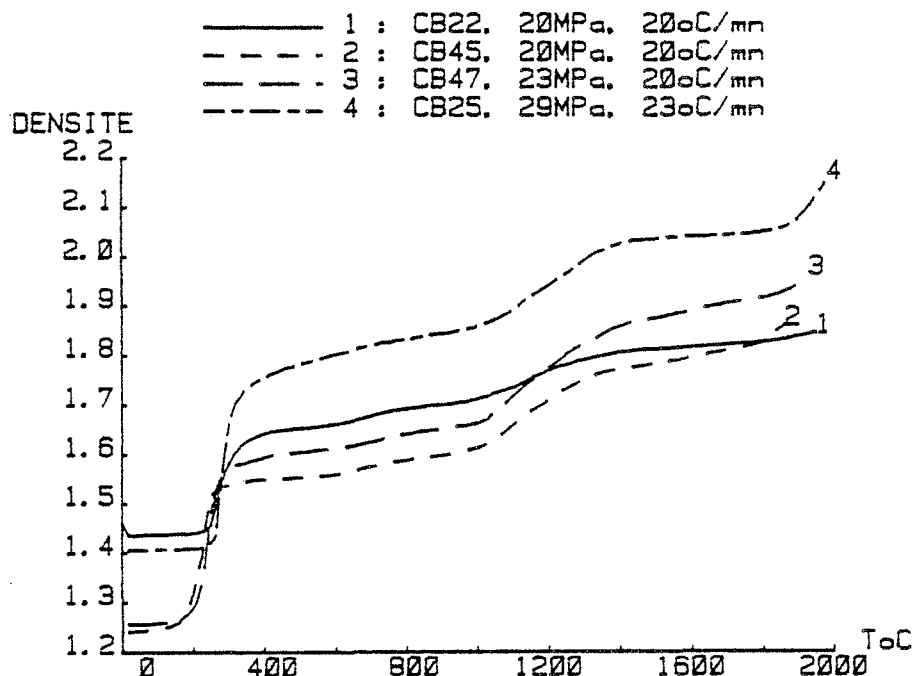


Figure 4b4 : Evolution de la densité pendant la montée en température lors de la compression réactive du sous oxyde de bore.

4223-Les courbes de densification et les renseignements que l'on en tire.

Les courbes de densification $D=f(t)$ densité en fonction du temps (fig 4b1), et surtout 4b4 de la même grandeur portée en fonction de la température T avant le palier, nous montrent des épaulements dus à la fusion de l'anhydride borique, en dessous de 400°C, et la réaction entre 1000°C et 1400°C. La figure 4b5 (dD/dt)/ $D=f(T)$, courbes dérivées des précédentes, montre mieux ces

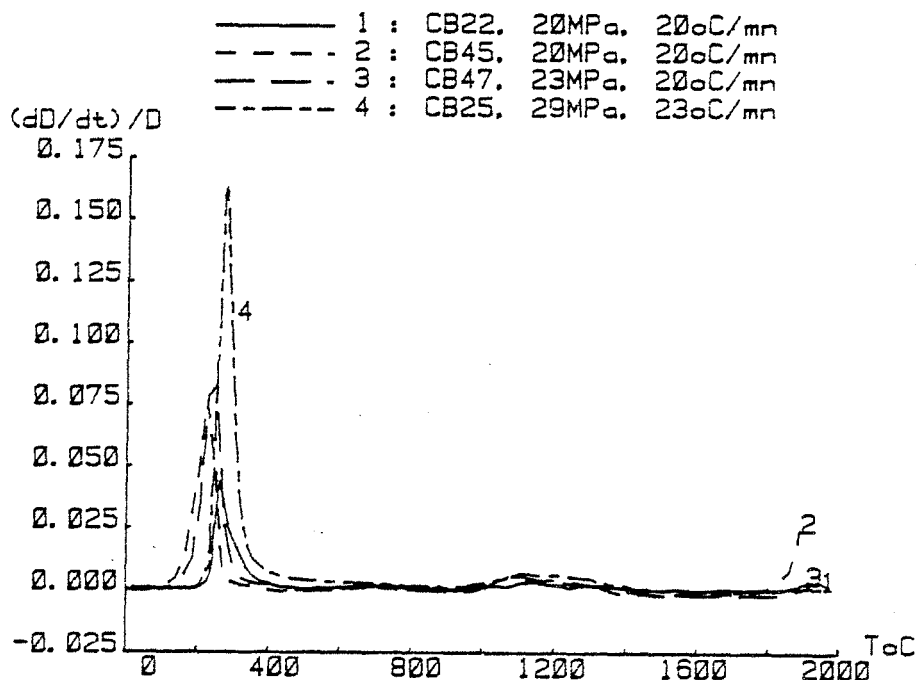


Figure 4b5 : Vitesse de densification pendant la montée en température lors de la compression réactive du sous oxyde de bore.

accidents sous forme de pics tout en situant leur température. On note que le frittage proprement dit débute au plus tôt vers 1750°C ce qui est notablement plus élevé que les 1600°C annoncés par RHODES (R34).

42231-La fusion de l'anhydride borique.

Le premier accident, vers 200-300°C, est dû à la fusion de B_2O_3 qui entraîne une diminution rapide du volume du mélange réactif (R34), la phase liquide (ou plutôt visqueuse) venant se glisser entre les particules. Le comportement sous charge de l'anhydride est mal connu, nous n'avons pas pu déterminer exactement la température de cet accident du fait de l'imprécision de son calcul en dessous de 900°C, le seuil de détection du pyromètre infrarouge. Par comparaison le pic identique sur la courbe du bore amorphe (Fig. 3g courbe 4) peut être attribué à son oxydation superficielle. GRABCHUK (R419) observe lui aussi un accident à la même température en frittage naturel de carbure de bore contenant 0,4% de B_2O_3 .

Nous avons un réarrangement de particules en présence d'une phase liquide. Une cinétique de ce réarrangement paraît difficile à donner du fait de la difficulté de mesurer et de fixer correctement la température.

Par contre les figures 4b2 et 4b3 permettent de faire des bilans en volume sur les phases en présence et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. En dessous de 1100°C, c'est à dire en dessous de la température de réaction, nous sommes en présence de trois phases distinctes :

- * le bore solide de densité $\delta B_{sol} = 2,35$,
- * l'anhydride liquide (au dessus de 250°C) $\delta B_2O_{3liq} = 1,51$,
- * la porosité.

Le mélange réactif, contenant 38,5% en volume de B_2O_3 , a une densité de 2,032 et le sous oxyde final 2,6. Les aires correspondantes aux trois phases de départ sont séparées par les courbes 1 et 4 et bornées par les lignes 0% et 100% non représentées sur la figure. La courbe 5 donne la porosité d'une compression de bore amorphe seul comprimé dans les mêmes conditions et nous montre une bonne concordance avec la courbe 4 vers 600°C, c'est à dire après la fusion de B_2O_3 . Cela tend à prouver qu'il y a bien fusion et que le liquide diffuse dans la porosité laissée par le squelette du bore amorphe, le bilan nous montre qu'il remplit les vides aux deux tiers environ à 20MPa et aux trois quarts à 29MPa.

Il semble donc que la pression exercée dès l'étape de fusion permette d'obtenir rapidement une faible porosité et donc un mélange plus intime entre les réactants.

La figure 4b5 ne fait pas apparaître de variation de la température de ce premier phénomène, qui soit significative en regard de la précision de la mesure. Ce qui laisserait supposer qu'il s'agit d'anhydride cristallin, mais la fusion de celui ci devrait se situer vers 450°C (cit. in R82), au dessus de la température que nous observons.

42232-La réaction.

Le deuxième accident, entre 1000°C et 1400°C, met en évidence la réaction. Les données mesurées ne nous permettent pas de connaître exactement l'évolution de la porosité dans la zone de réaction (courbe 3, figures 4b2 4b3) qui relie l'évolution de la porosité, indiquée en trait plein, dans l'intervalle où nous avons encore le mélange B+B₂O₃ (courbe 1) et celui du sous oxyde B₁₂O₂ (courbe 2). On remarque que la pression exercée ne joue apparemment pas de rôle sur la température de réaction alors que la pression devrait favoriser cette réaction qui augmente grandement la densité de la phase condensée de 2,032 à 2,6. En fait cette réaction entraîne une telle création de porosité en formant une phase qui n'est pas frittée dans cette gamme de température que la pression joue un rôle plus modeste.

Contrairement à l'étape de fusion de l'anhydride où la différence de densité à vert empêchait les comparaisons, la figure 4b4 permet de montrer le rôle de la pression qui favorise la densification dans l'étape de la réaction, mais aussi le rôle du mode de mélange qui évite la formation d'une grosse porosité et donc permet une meilleure densification : courbes 1 et 2. La conjonction des deux devrait permettre d'obtenir juste avant la réaction une porosité presque nulle et donc un mélange idéal pour les poudres. Ces conclusions auraient pu être tirées sans passer par les représentations, mais les différentes courbes en visualisant les phénomènes permettent d'arriver plus rapidement au résultat.

La vitesse de montée en température pendant ces deux étapes doit jouer aussi un rôle important sur la phase obtenue, sa granulométrie et donc sur le frittage lui même, mais nous ne l'avons pas étudiée en détail.

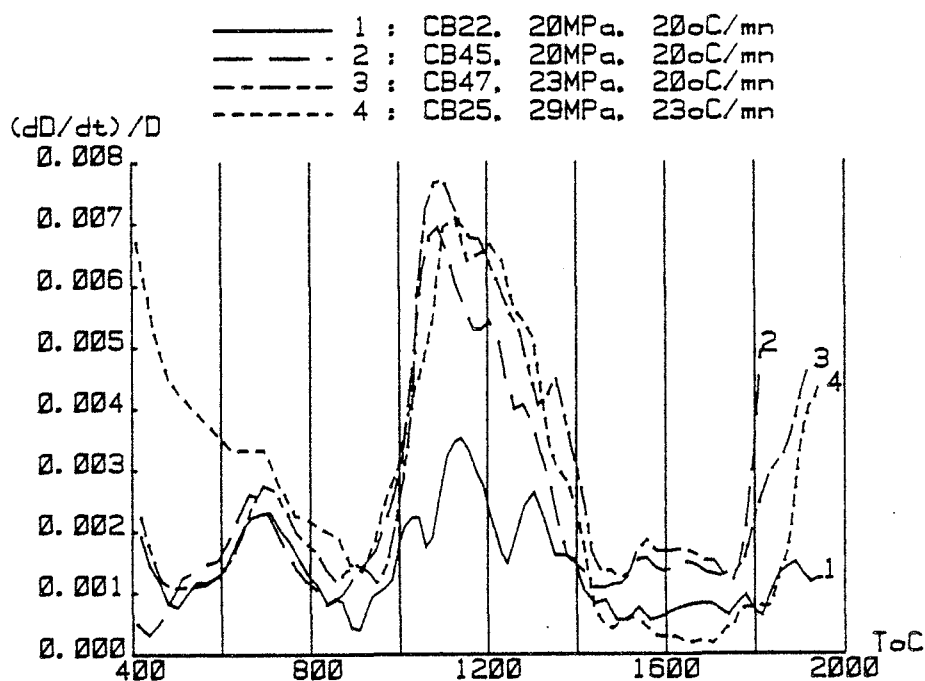


Figure 4b6 : Détails de la figure 4b5.

Le pic de la réaction semble se décomposer en 3 pics (fig.4b6) les deux premiers semblent se déplacer avec la pression et avec le type de mélange, le troisième non. Nous avons essayé de comparer avec les courbes de cinétique du bore amorphe (un des deux réactants) de la figure 4e4 et 4e5, malheureusement la finesse des résultats ne permet pas de tirer une conclusion définitive, pour cela nous devons améliorer la précision des mesures, et opérer un plus grand nombre d'essais. La comparaison doit se limiter aux températures des pics et non à leur hauteur qui n'a aucune signification physique. C'est à dire mieux définir expérimentalement la surface représentant le phénomène dans le repère à 3 dimensions : $T, (dD/dt)/D, P$ (voir conclusions générales de la thèse) et d'effectuer des trempes thermiques rendues possibles par le pilotage par ordinateur.

423-Le frittage sous charge de la poudre de sous oxyde.

Le frittage sous charge direct de la poudre de sous oxyde est possible mais il impose la préparation de ce composé, les différentes méthodes ont été décrites au chapitre 2314, nous l'avons préparé en réduisant de l'oxyde de zinc ZnO par du bore (R84) (R85). Les barrières de diffusion utilisées sont identiques à celles du frittage réactif : feuille de tantale et poudre de BN.

La compression indiquée sur la figure 4c1 a été opérée à une température de 1990°C, nous avons obtenu une porosité finale de 0,4% après un palier de 15 mn à 40 MPa.

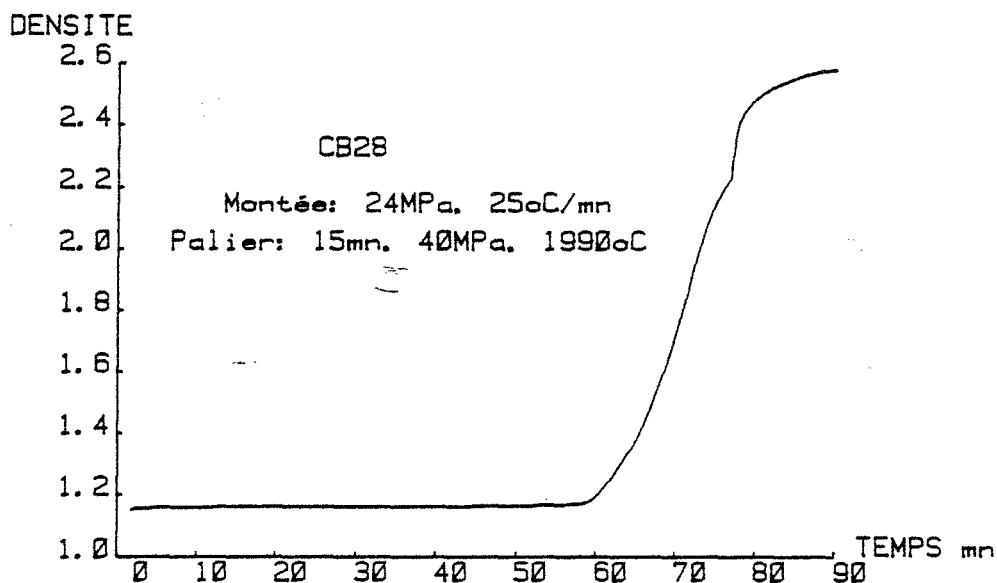


Figure 4c1 : Densification de poudre de sous oxyde de bore.

Les courbes de densification (Fig. 4c2 et 4c3) ne montrent aucune variation de densité avant le frittage proprement dit qui débute assez tôt, vers 1500°C environ. Vraisemblablement à cause du zinc résiduel, le sous oxyde en poudre se fritte à plus basse température, et plus facilement que celui obtenu par frittage réactif; vers 1990°C il a une viscosité (calculée par le modèle de MURRAY) de $0,5 \cdot 10^{11}$ poises, de l'ordre de 5 fois inférieure à celle correspondant au frittage réactif. La poudre utilisée étant préparée par réduction de l'oxyde de zinc par le bore, et malgré une attaque à l'acide chlorhydrique il peut en effet rester, dans la poudre de départ, jusqu'à 0,3% de zinc résiduel, c'est l'impureté principale. Même s'il s'en vaporise une partie à haute température, ce que le courbe de densification ne révèle pas en dessous de 1500°C, il en reste suffisamment pour jouer un rôle d'activant au frittage. Il ne permet tout de même pas le frittage naturel, ce dernier n'est pas possible du fait du manque de stabilité du sous oxyde à haute température. Nos essais d'adjuvants pour activer le frittage naturel du sous oxyde (LiF, MgO, Al₂O₃, TiO₂, Fe, Si, Cr) se sont soldés par des échecs.

Il est intéressant de noter que la poudre comprimée à froid a une porosité à vert de l'ordre de 55%, plus forte que celle du mélange réactif que nous venons de voir, ce qui est dû à une faible fracturation des grains d'une poudre dure et à leur morphologie. Les deux courbes montrent une bonne reproductibilité de valeurs de porosité avec une incertitude relative un peu inférieure à 10%, ce qui est cohérent avec le calcul d'incertitude (Annexe 2).

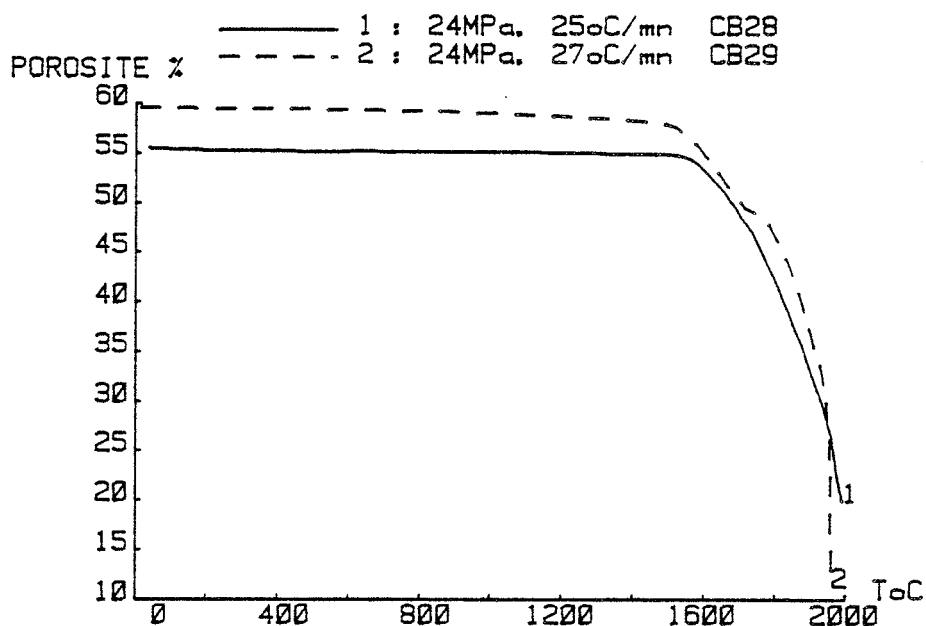


Figure 4c2 : Variation de la porosité lors de la compression de poudre de sous oxyde, pendant la montée en température.

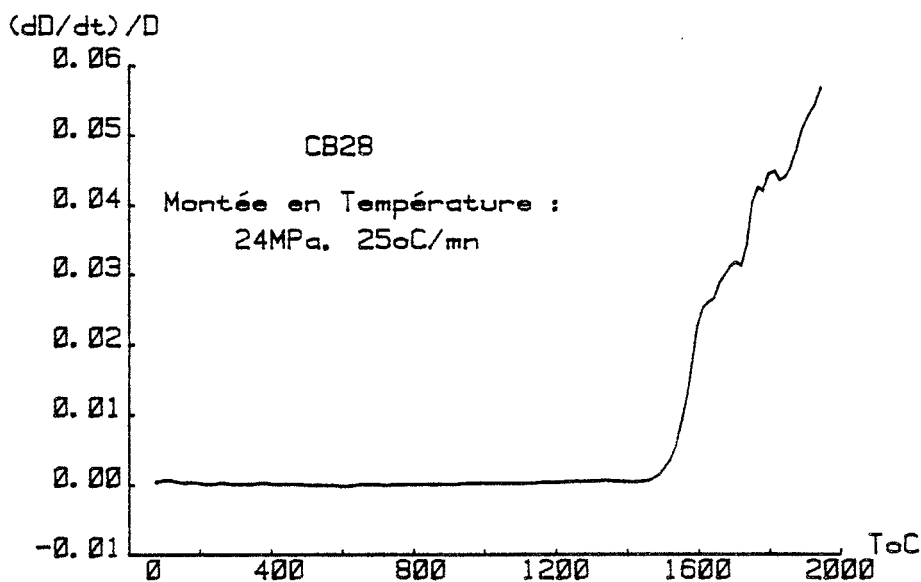


Figure 4c3 : Vitesse de densification lors de la compression de poudre de sous oxyde, pendant la montée en température.

43-Compression à chaud du bore.

431-Le frittage naturel du bore n'est pas possible.

Différents auteurs ont tenté de fritter le bore sans charge. GERMAN (R49) n'a pu densifier du bore rhomboédrique bêta grossièrement cristallisé (9 à 175 μ m), bien qu'il ait mis en évidence une croissance de ponts entre les particules, attribuée à des mécanismes d'évapocondensation et de diffusion en surface. Par contre PROCHASKA, cité dans (R50), met en évidence pour du bore amorphe finement divisé, porté pendant 1heure à 2100°C dans une atmosphère d'hélium, une variation de la densité relative de 35 à 62%. HOLCOMBE (R48) obtient 45% de densité relative après 1h passée à 1950°C en atmosphère d'argon. En fait d'après ces données la densification ne semble possible que grâce à la conjonction d'une faible granulométrie, de la cristallisation du bore amorphe en bore bêta et surtout de la température très proche de celle de la fusion et même supérieure à la plupart des valeurs admises de 2000°C à 2100°C (R64). Ceux qui ont tenté de fritter le bore sous charge n'ont pas, soit résolu le problème de la diffusion, soit donné les détails suffisants pour en juger (R92).

Nous avons essayé sans grand succès divers adjuvants pour le frittage naturel : Al, Fe, Ni, Pt, Ti, Si, Al₂O₃, LiF.

432-Les produits de départ.

L'utilisation des barrières décrites au dessus (§411) semble donner des résultats très encourageants, le problème du frittage sous charge de bore pur semble résolu. L'effort suivant doit porter sur l'obtention de poudre de bore qui ait à la fois une granulométrie fine et une bonne pureté, ce qui est difficile pour le bore (R105) (R55) (R95). Nous avons utilisé du bore de différentes provenances, du bore commercial "Cerac" amorphe et rhomboédrique bêta, et du bore rhomboédrique alpha. Ce dernier, préparé par nos soins en réduisant BBr₃ par H₂ (§223), est exempt d'impuretés métalliques et de carbone, et doit être manipulé en absence d'air en boîte à gants, sous argon rigoureusement sec, pour éviter la contamination en oxygène et en azote.

Une faible granulométrie de la poudre de départ favorise la densification, mais augmente la réactivité ce qui pose quelques problèmes de pureté pour le bore (R95). De par la grande chaleur de formation de l'anhydride borique B₂O₃, il peut s'oxyder superficiellement quand il est finement divisé même à la température ambiante. De plus de nombreuses impuretés présentes dans le bore de départ peuvent entrer dans la maille du bore β (tableau 6A), et surtout donner à haute température d'autres phases à forte teneur en bore, différentes du bore β , on peut citer entre autres les phases tétraogonales, mais aussi le carbure, le sous oxyde et le nitrure de bore. Pour l'oxygène par exemple, une faible oxydation en surface peut entraîner la formation de sous oxyde à haute température. Une teneur de 2% d'oxygène permet la formation de 10% de sous oxyde. Mais il semble que la présence d'oxygène soit aisément décelable comme nous allons le voir dès le début de la compression, sur la courbe (dD/dt)/D (figure 4e3).

En règle générale il semble que ces courbes permettent de déceler la présence des impuretés et donc de mieux maîtriser la pureté. En effet un traitement thermique du bore amorphe améliore sa pureté avec le départ des impuretés volatiles comme le montre le tableau 4D, en opérant sous pression on limite un peu ce départ sans pouvoir l'empêcher totalement :

d'après (R359)	bore total	bore libre	bore lié
bore amorphe commercial	77,7%	65 %	12 %
-id- traité sous vide à 1100°C	89 %	84,5%	4,5%
-id- traité sous vide à 1500-1600°C	96,3%	95,8%	0,5%

Tableau 4D : Rôle des traitements thermiques sur la pureté du bore.

Les courbes de densification (figures 4d 4e 4f) permettent de suivre l'évolution de la densification des trois types de poudres utilisées : bore amorphe et bore rhomboédrique alpha et bêta.

4331-Le bore rhomboédrique alpha.

Le bore alpha (figure 4d1) a été comprimé à 1880°C et 40M Pa, le palier étant maintenu pendant 30 minutes, la porosité finale est de l'ordre de 4,5% (voir CB36 tableau 4C). Sur la figure de densification 4d1, on ne note aucune densification à basse température, en dessous de 600°C, ce qui vérifie l'absence d'oxydation superficielle, par contre, sur la figure 4d3, on observe un léger pic large autour de 800°C, qui n'a pas pu être attribué, et surtout entre 1300°C et 1650°C le changement de phase bore alpha en bêta. La place de ce pic montre que le changement de phase se fait à une température supérieure à

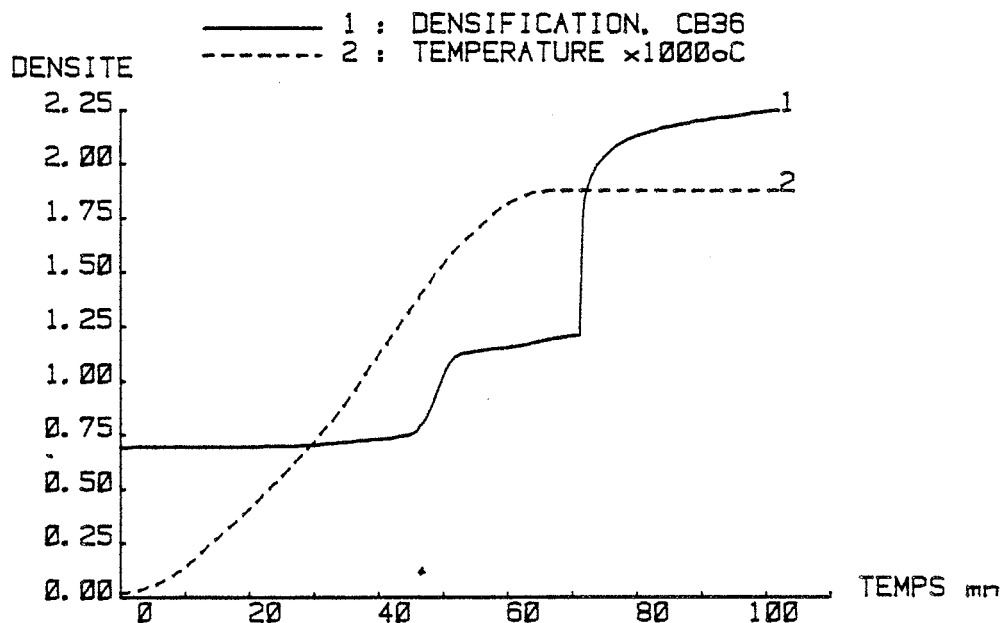


Figure 4d1 : Compression à chaud de bore rhomboédrique alpha, le palier de pression commence à 66mn.

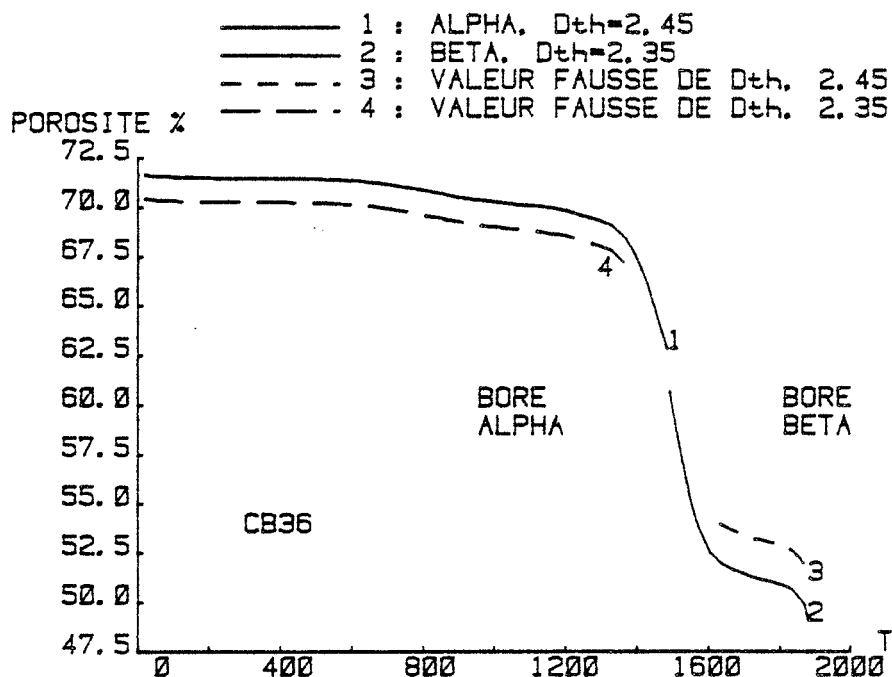


Figure 4d2 : Variation de la porosité avec le changement de phase lors de la compression à chaud du bore rhomboédrique alpha.

celle donnée dans la littérature pour le changement de phase sans pression (R188). L'ébauche d'un pic vers 1200°C pourrait être due à la cristallisation du bore amorphe contenu dans la poudre de bore alpha (cf. §22334).

Il serait intéressant de tenter de fritter sous charge du bore alpha sous sa forme alpha à très forte pression, mais notre technologie ne nous le permet pas.

La courbe 4d2 fait le bilan en volume des phases en présence. Comme la densité passe de 2,45 à 2,35, à l'inverse de la réaction de formation de $B_{12}O_2$ (§4223) citée au dessus ce changement entraîne une diminution supplémentaire de porosité. Les courbes 1 et 2 nous donnent les variations réelles de la porosité, les courbes en pointillées 3 et 4 n'ont aucune existence physique elles sont calculées en prenant la même densité théorique respectivement que les courbes 1 et 2, ce qui montre que la porosité est une mauvaise représentation quand il y a changement de phase, on préfère donc la densité qui ne dépend pas des phases en présence.

La forte porosité à vert du bore alpha (fig. 4d2) s'explique par le mode de remplissage de la matrice de compression en absence d'air dans une boîte à gants. Une comparaison avec la courbe dilatométrique du sous oxyde réactif (figure 4d3), obtenu à partir de bore alpha, ne nous donne pas beaucoup de renseignements du fait de l'imprécision de la mesure, mais la réaction semble se faire à plus haute température, 1350°C, ce qui laisserait supposer qu'elle est liée au changement de phase alpha en bêta, étant donné que pour le bore amorphe la réaction a aussi lieu au moment de sa cristallisation en bore bêta.

Il faudrait établir si la réaction doit impérativement se passer au moment d'un changement de phase avec la reconstruction de tout l'édifice cristallin. Pour vérifier cette hypothèse, des essais supplémentaires devraient être faits, comme la réaction de B_2O_3 avec les phases rhomboédriques alpha et bêta.

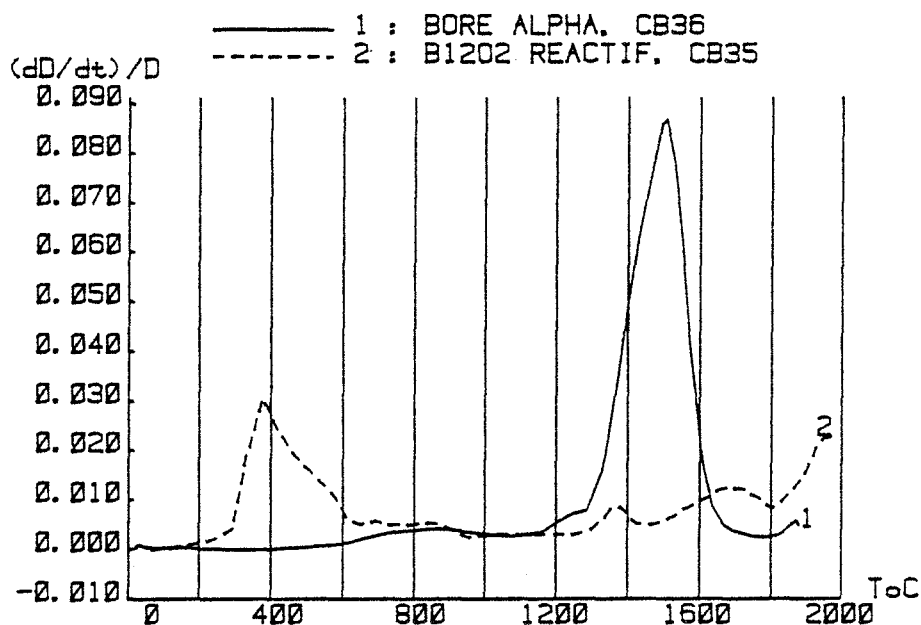


Figure 4d3 : Comparaison des cinétiques de densification du bore alpha et d'un mélange réactif bore alpha B_2O_3 à 20MPa.

Le bore amorphe a été comprimé à 1850°C et 40 MPa, le palier étant maintenu pendant 20 minutes, la porosité finale est de l'ordre de 1% (figure 4e1). On note, vers 400°C, un accident sur la courbe de densification (figure 4e2), dû à la fusion de B_2O_3 présent à la surface des grains entraînant une lubrification de ces derniers. Entre 1000°C et 1400°C le pic met en évidence le changement de phase : cristallisation en bore bêta. La densification proprement dite débute vers 1500°C (voir CB24, CB27 tableau 4C).

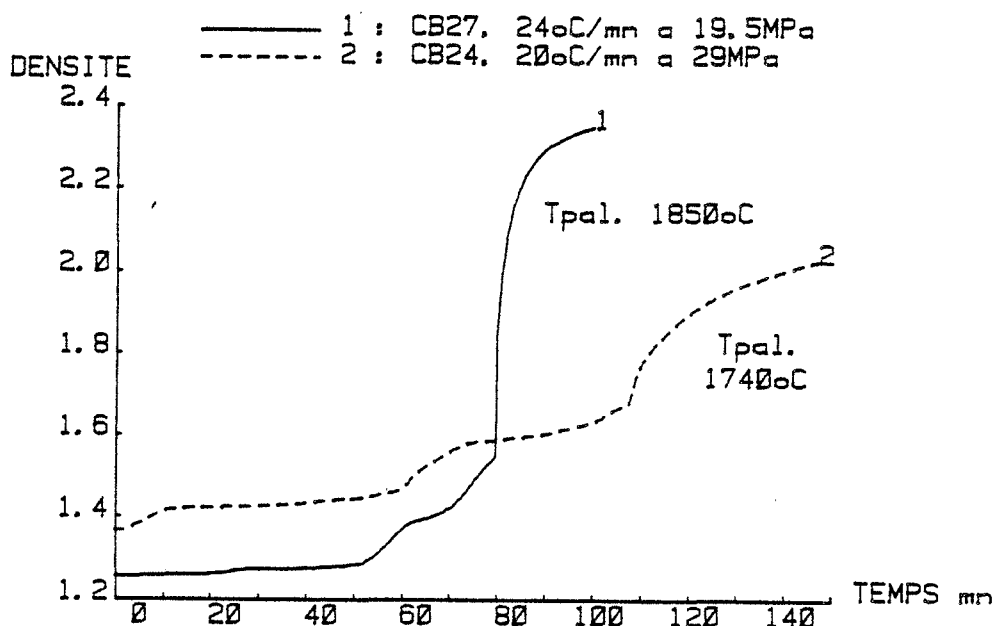


Figure 4e1 : Comparaison de compressions à chaud de bore amorphe. pression de palier: 40MPa.

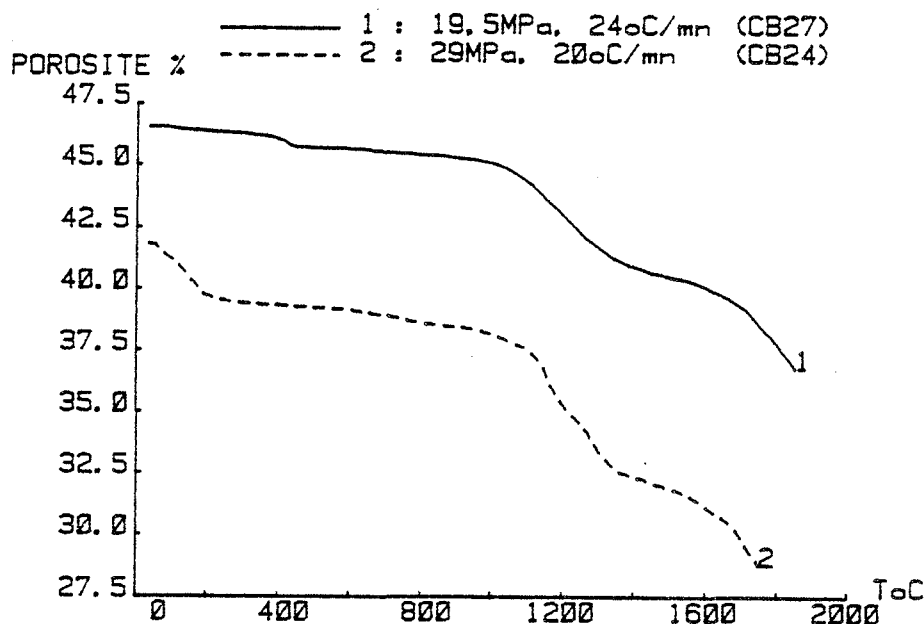


Figure 4e2 : Comparaison des variations de porosité pendant l'étape de montée en température lors de la compression à chaud du bore amorphe.

Les courbes de densification du bore amorphe (CB27) et du mélange réactif, étudié au dessus, offrent un certain nombre de similitudes, on peut considérer trois accidents principaux. A basse température on observe un pic dans les deux cas bien que d'importance moindre pour le bore.

En dessous de 400°C la fusion de l'anhydride borique B_2O_3 explique, dans ce dernier cas, la variation de volume. Le bore amorphe utilisé est finement divisé et vraisemblablement oxydé en surface, la fusion de cette couche entraîne une certaine lubrification des grains qui se compactent légèrement.

Il est à noter que contrairement à ce qui se passe pour le mélange réactif la place du premier accident semble liée à la pression exercée (courbes 1 et 2 figure 4e2) ce phénomène est plus apparent sur la figure 4e3 qui représente les mêmes compressions, il se pourrait que cela provienne de la nature de l'anhydride non cristallisé pour lequel il y a ramollissement plutôt que fusion. Sans pression ce "ramollissement" se produit vers 560-630°C (R82).

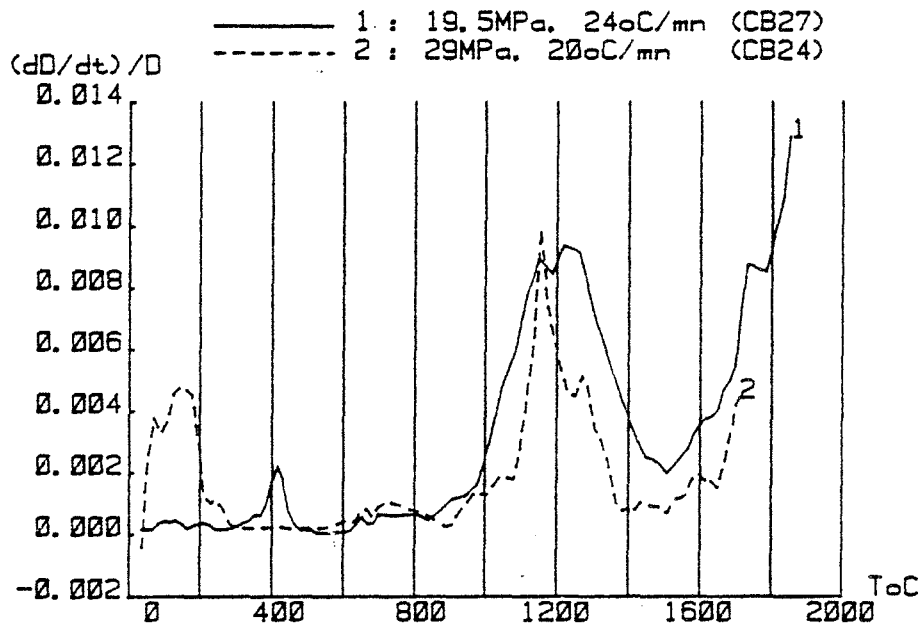


Figure 4e3 : Comparaison des cinétiques de densification du bore amorphe.

Le second pic entre 1000°C et 1400°C s'explique de façon différente, il n'est pas question de réaction pour le bore mais de la cristallisation du bore amorphe en bore bêta dans cet intervalle de température. Cette recristallisation entraîne une disparition de porosité. Le pic semble se décomposer en deux pics différents peut être dus à l'existence d'une phase intermédiaire, mais ces résultats qualitatifs ne nous permettent pas de l'affirmer.

Là aussi une étude plus précise devrait pouvoir être entreprise pour suivre l'évolution des différents pics, les attribuer à un phénomène, ce qui pourrait nous conduire à une meilleure connaissance du frittage de ces phases. La commande par ordinateur pourrait rendre possible des trempes chimiques conduisant à la caractérisation des phases transitoires du bore.

Enfin le frittage proprement dit commence vers 1500°C.

Il est tout à fait remarquable que la plupart des accidents de moindre importance, attribués dans un premier temps à l'imprécision de la mesure accentuée par le calcul de dérivée, se retrouvent sur les deux courbes et qu'il sont beaucoup plus nombreux que ceux du bore alpha et même que ceux du mélange réactif. Il sont à attribuer principalement au départ de nombreuses impuretés volatiles présentes dans le bore amorphe (95% de pureté), qui n'existent pas dans le bore alpha. Alors que le même bore est utilisé dans les deux cas, la comparaison avec la compression réactive (fig. 4e 4&5) est difficile du fait de l'échelle de représentation et des limites de la précision. Au dessus de 400°C on retrouve un certain nombre de points communs, notamment un léger pic vers 700°C.

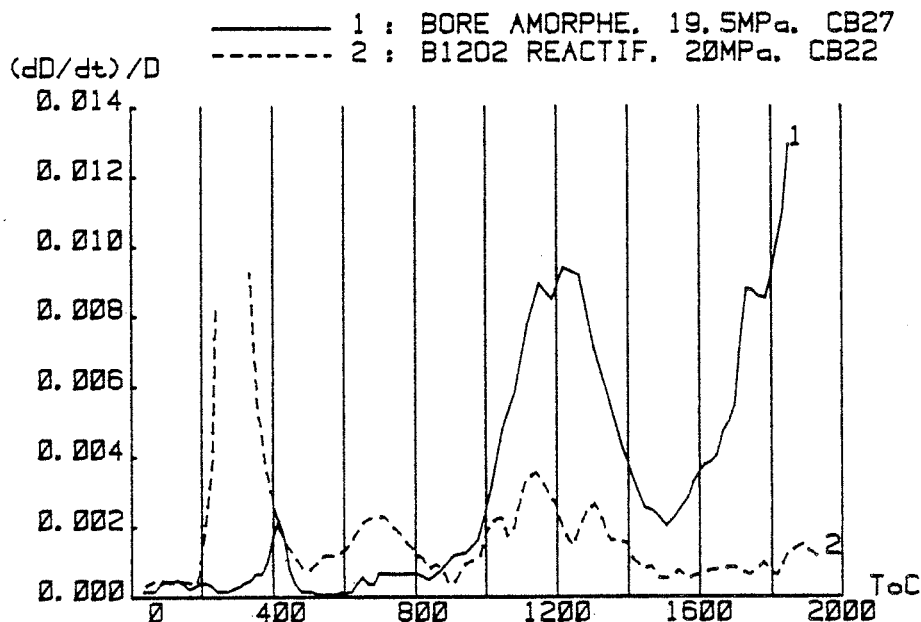


Figure 4e4 : Comparaison des cinétiques de densification du bore amorphe et d'un mélange réactif bore amorphe et B_2O_3 à 20 MPa.

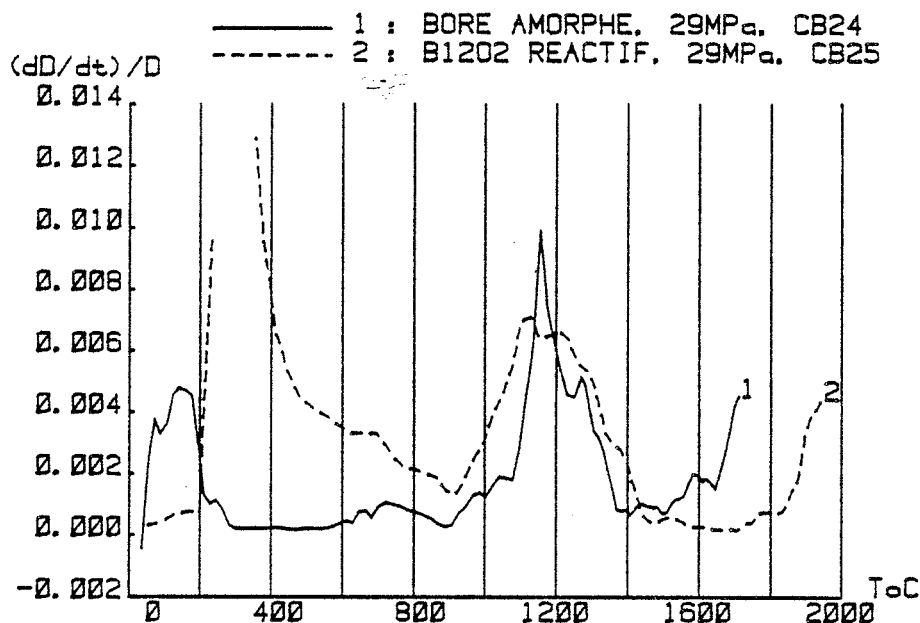


Figure 4e5 : Comparaison des cinétiques de densification du bore amorphe et d'un mélange réactif bore amorphe et B_2O_3 à 29 MPa.

4333-Le bore rhomboédrique bêta.

La courbe de densification du bore bêta (figure 4f) révèle aussi, malgré un "bruit" important, des accidents. Une interprétation n'a pas pu être faite, il semble qu'il s'agit là aussi d'impuretés ou de la cristallisation d'une partie amorphe pour l'accident le plus significatif vers 1250°C.

4334-Comparaison des densifications des bore alpha, bêta et amorphe.

La température de transition du bore alpha en bore bêta, vers 1500°C (figure 4d3 courbe 1), semble plus élevée que les 1200°C donnés sans pression par la littérature (§225), mais aussi de la cristallisation sous charge du bore amorphe, vers 1200°C (figure 4e3 courbe 1). Malheureusement nous n'avons pas d'essai à une autre pression, mais il semble que l'exercice de la pression décale vers les hautes températures cette transition.

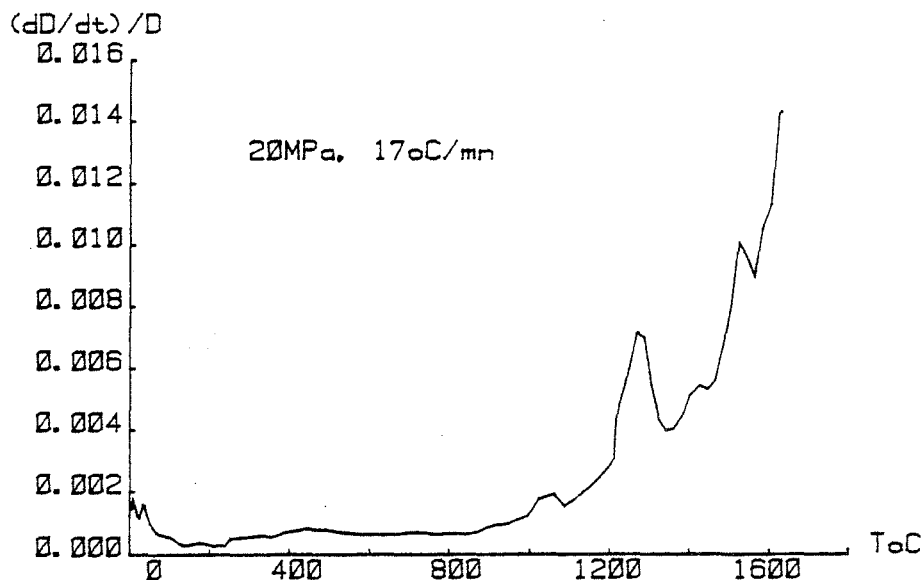


Figure 4f : Cinétique de densification du bore bêta (CB41).

Deux explications complémentaires peuvent être avancées. En premier lieu la densité du bore alpha (2,45) est supérieure à celle du bore bêta (2,35), la pression ne favorise donc pas le changement de phase qui se produit alors à plus haute température. Par ailleurs les hypothèses de RUNOW (R403) sur la raison de l'instabilité du bore alpha éclairent cette observation. La rupture des liaisons delta, à l'origine de la transition, se produit quand elles augmentent trop de longueur, celles ci supportant la dilatation de la maille.

L'exercice de la pression s'opposerait à cette déformation, il faudrait pour cela étudier de plus près la dilatation et la compressibilité du bore alpha. Cela pourrait conduire à mettre au point la préparation de bore alpha dense à haute pression, au moment où la zone de transition atteindrait celle du frittage. Là aussi l'étude des courbes cinétiques dans le repère :

$$T, (dD/dt)/D, P$$

pourrait éclairer ce point, bien que la pression nécessaire semble dépasser celle possible dans des matrices en graphite.

Par contre la cristallisation du bore amorphe ne dépend pas de la pression exercée. La densité du bore amorphe est identique à celle du bore bêta ce qui est en accord avec la première raison évoquée au dessus, et plaide peu pour l'hypothèse du bore amorphe composé de microcristallites de bore alpha (§0223).

En comparant les deux compressions on voit que le bore alpha, plus pur, se fritte moins bien que le bore amorphe comme en témoigne les valeurs de viscosité (tableau 4C), et son frittage commence à une température supérieure. Par contre le bore amorphe densifié (sous forme bêta), ainsi préparé contient des impuretés sous forme d'inclusions de phase riche en bore, vraisemblablement du bore tétragonal mal cristallisé, alors que le bore alpha donne un bore bêta exempt d'inclusions. La granulométrie des poudres est du même ordre pour les deux poudres (tableau 4A).

44-Conclusion

441-Le frittage des phases.

Il ne semble pas que nous atteignons une densité limite lors du frittage sous charge, de plus aucune texturation n'est décelable (§123) sur les comprimés à chaud cela tendrait à prouver que des processus diffusionnels sont mis en jeu lors du frittage. Nous allons développer au chapitre suivant les mécanismes et les modèles de frittage, et voir si les cinétiques de frittage en palier peuvent nous apporter d'autres renseignements.

Nous pouvons ainsi tirer des courbes de densification un certain nombre de renseignements intéressants, comme par exemple le moment opportun pour mettre la pression nominale. En effet pour permettre un dégagement des gaz contenus dans la poudre de départ on n'a pas intérêt à commencer la montée en température sous forte pression, par contre si l'on observe une densification lors de la montée en température comme c'est le cas par exemple pour la recristallisation du bore alpha, il peut être intéressant de traverser cette période à plus forte pression et obtenir ainsi dès ce moment une meilleure densification, et diminuer d'autant la longueur du palier de température. On peut d'autre part préciser ainsi le début de la densification et repérer les différences selon les modes de préparation, cette dernière considération peut être complétée par le calcul de la viscosité d'un des modèles choisis.

La variété des phénomènes mis en jeu lors de la compression à chaud des phases bore et sous oxyde de bore, explique en grande partie notre effort original qui visait à obtenir le maximum de renseignements sur toute la compression à chaud. La modélisation des cinétiques de frittage a toujours été le domaine privilégié de la recherche théorique sur le frittage. Mais elle a conduit à ne s'intéresser qu'aux zones de "régularité" dans lesquelles un petit nombre de mécanismes sont mis en jeu, au mieux un seul. L'esprit en est donc tout à fait différent, il doit cependant compléter notre approche.

CHAPITRE V

ASPECTS THÉORIQUES DE LA COMPRESSION A CHAUD

5-Aspects théoriques de la compression à chaud.

La plupart des modèles sont dérivés soit d'études de frittage naturel dans lesquels on introduit l'expression de la pression extérieure, soit d'études de déformation à chaud de matériaux massifs, ces deux domaines étant beaucoup plus vastes et plus étudiés que la compression à chaud.

Les premiers modèles, dérivés du frittage naturel, adjoignaient la pression aux autres forces de densification principalement la tension superficielle. Les étapes de ce type d'approche théorique sont représentées schématiquement sur la figure 5a, elles sont au nombre de 3 : l'hypothèse sur la morphologie de l'échantillon, le calcul de la contrainte exercée et enfin les mécanismes de déformation de la matière. Ces trois parties sont en relation et conduisent à la définition d'une fonction cinétique reliant la porosité avec le temps et un certain nombre de grandeurs physiques immédiates : température, pression extérieure, taille des grains, d'autres l'étant moins : viscosité, coefficients de diffusion etc.. Nous allons envisager ces trois aspects séparément avant de considérer quelques exemples de modèles.

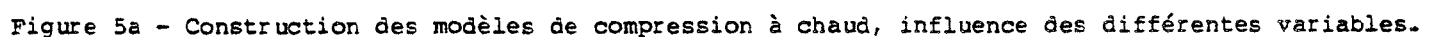
Pour la seconde génération de modèles qui s'inspirent des études de déformation à chaud, la morphologie est laissée au second plan au profit de la déformation $\dot{\epsilon}$ dont la valeur prend en général une forme très simplifiée. Ces études se font dans des conditions, de contrainte et de température, qui permettent d'atteindre un régime stationnaire de déformation. Or dans la compression à chaud le matériau se densifie, la déformation modifiant le comportement du matériau, on ne peut plus atteindre de régime stationnaire : l'évolution de la densité influe sur la contrainte réellement exercée au niveau du matériau, mais aussi sur le mécanisme de déformation lui même puisque les pores jouent un rôle au même titre que les joints de grains. Pour tenir compte de ces rôles les auteurs sont conduits à faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui restreignent les possibilités de donner de véritables équations cinétiques intégrables dans le domaine considéré, et qui obligent à construire des modèles différents selon le stade du frittage.

51-Les étapes morphologiques

Quel que soit le type de frittage on peut considérer trois étapes au cours de la densification transformant un comprimé de poudre en un échantillon massif à faible porosité. Ces trois étapes font intervenir des mécanismes différents, tant au niveau des forces mises en jeu, qu'au niveau des phénomènes de transport de la matière, elles sont représentées sur la figure 5b. Une poudre tassée a une porosité de l'ordre de 45% alors que non tassée elle peut atteindre 55 à 70%. A titre de comparaison on peut rappeler qu'un empilement cubique de sphères laisse une porosité de 48%, un cubique centré 32%, et un empilement hexagonal compact 26%. Une poudre de particules identiques compactées a en général une porosité supérieure à 40% (R28). Nous obtenons une valeur voisine dans nos compressions en recalculant à la densité à vert des échantillons, celle ci varie selon la dureté des matériaux (cf. §4231). On pourrait obtenir des densités supérieures en faisant des mélanges de poudres de deux granulométries de façon à ce que les petites particules occupent les pores laissés par les grosses (R28).

511-1ère étape : stade initial

Les grains sont empilés les uns au contact des autres, ils se soudent, on assiste à la croissance de cols reliant les pores et, principalement quand on opère sous charge, à une fracturation et un glissement des grains. Ce



faisant la distance entre les particules diminue et la densité globale de l'échantillon augmente. Les modèles assimilent en général les grains à des sphères et font différentes hypothèses quant au mode de transfert de la matière (figure 5b1). On considère que cette étape dure jusqu'à une porosité de 30-35%. Dans cette première étape les pores communiquent les uns avec les autres, les gaz peuvent traverser l'échantillon : nous sommes en présence d'une porosité ouverte. Vers 30% la soudure des grains est largement opérée, ceux ci n'apparaissent plus clairement individualisés.

Dans les deux étapes suivantes on considère l'évolution conjointe des pores et des joints de grains et non plus celle des grains.

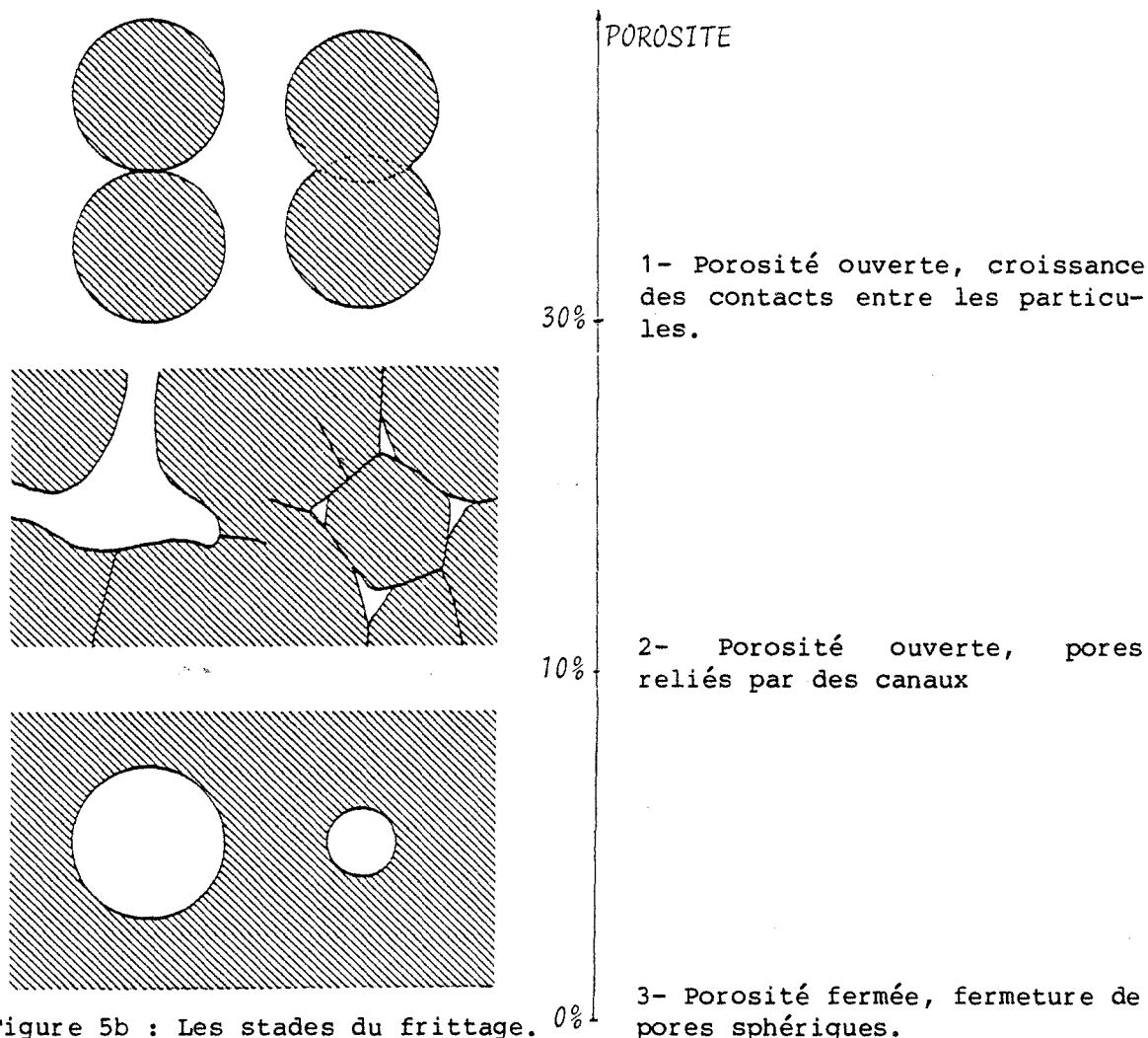


Figure 5b : Les stades du frittage.

512-2^{eme} étape : stade intermédiaire

La porosité est toujours ouverte, elle se présente sous la forme d'un réseau de canaux reliant les pores. Les modèles assimilent en général à ce stade les pores à des cylindres. Cette étape se situe dans un intervalle de porosité situé entre 30-35% et 10%.

513-3^{eme} étape : stade final

Les pores se sont isolés les uns des autres. Les forces de tension superficielle tendent à leur donner une forme sphérique, principalement en frittage naturel. Les gaz restent emprisonnés dans les pores (dans certains cas ils peuvent arrêter le processus de densification). Le stade de porosité fermée est atteint dès 15-10% de porosité.

Dans certains cas les modèles des 2^{eme} et 3^{eme} étapes font appel à des calculs semblables, à l'exception des intégrations en volume, pour lesquelles on choisit une symétrie soit cylindrique, pour la porosité ouverte, soit sphérique quand les pores sont fermés et assimilés à des sphères.

La définition de la morphologie des particules et des pores est une étape fondamentale de la construction des modèles. Dans un premier temps les auteurs ont pris des formes idéales : sphères pour les particules, cylindres pour la porosité ouverte, sphères pour les pores fermés. Un des soins des expérimentateurs a été de simuler avec des matériaux ce cas idéal : ce qui est relativement aisé avec des billes sphériques de verre ou de métal pour le premier stade ou avec des fils de métaux accolés et enroulés pour la simulation du deuxième. L'hypothèse des grains sphériques est souvent vérifiée pour les poudres métalliques atomisées, par contre pour les céramiques cela est loin d'être le cas.

Certains auteurs ont tenté de mieux modéliser les empilements, en faisant intervenir la forme des particules en cours de déformation, comme KAKAR (R124), de façon à mieux calculer la contrainte exercée. Mais le problème se pose toujours de connaître l'évolution de la répartition et de la taille de pores au cours de la densification, comme cela régit toute la construction du modèle c'est la principale faiblesse de la plupart des modèles que ce soit pour le frittage naturel (R215) ou sous charge comme l'a souligné COBLE (R14).

52-Les modes de déformation de la matière

Nous considérons dans un premier temps les processus de déformation, non limités à ceux du frittage. Une première génération de modèles, mettant l'accent sur la morphologie, était dérivée du frittage naturel, mécanisme et frittage étant très liés. La seconde génération s'intéressait plus à la déformation elle-même.

Le processus de densification peut mettre en jeu différents mécanismes de transfert de la matière :

521-phénomènes de tassement, de fracturation, de déformation et de glissement des grains initiaux; difficiles à formaliser, ces phénomènes se rapprochent de ceux de la compression à froid. Selon VASILOS (R228) le degré de densification est, dans un premier temps, proportionnel au logarithme de la pression appliquée et, dans la phase finale de cette étape, proportionnel au rapport de la pression sur la taille des grains.

522-mécanisme d'évaporation-condensation (KINGERY) il concerne la 1^{ère} étape, la croissance des cous, et joue sur le gradient de tension de vapeur des surfaces convexes (les particules) vers les surfaces concaves (les cous).

523-mécanisme plastique (FRENKEL) (glissement suivant des plans cristallographiques) ou visqueux (autres cas, matériaux amorphes notamment) qui font intervenir le déplacement de groupes d'atomes sous l'action de forces de cisaillement proportionnelles au gradient de vitesse et à la viscosité.

L'application de cette théorie au frittage naturel est due à MACKENZIE et SHUTTLEWORTH (R1), et à MURRAY (R2) pour le frittage sous charge. Plusieurs descriptions sont possibles, ou bien phénoménologiques, faisant intervenir la viscosité, ou bien plus près des mécanismes en s'appuyant sur la théorie des dislocations (R128), la montée des dislocations étant en général l'étape limitante. Dans ces derniers mécanismes la proportionnalité entre vitesse de déformation et contrainte est remise en cause, la contrainte intervenant à une puissance supérieure à un. Un développement de ces problèmes peut être trouvé chez LENEL (R127).

524-mécanismes de diffusion des lacunes dans un gradient de lacunes (de potentiel chimique), la diffusion peut être superficielle (KUCZINSKI) ou affecter tout le volume. Il s'agit alors de diffusion en volume, on introduit dans ce cas la notion de coefficient d'autodiffusion. Les développements théoriques de ces mécanismes, dits newtoniens, dus à NABARRO (R100) et HERRING (R101), sont fondés sur ce principe et font jouer dans ce microfluage un rôle fondamental aux joints de grains (R127), les lacunes migrent des joints de grains qui

sont en compression vers les surfaces des pores qui sont en tension. COBLE fait intervenir, pour la diffusion au joint de grain, le gradient de lacunes dû au rayon de courbure des grains et des pores (R231). Ces mécanismes ont été étudiés à l'origine sur le fluage à chaud, leur application au frittage sous charge a été faite par de nombreux auteurs dont KOVAL'CHENKO (R18), COBLE (R214).

Les deux premiers mécanismes concernent principalement la 1^{ère} étape, donc surtout le frittage naturel, et n'interviennent que transitoirement en frittage sous charge. Par contre les deux autres jouent un rôle dans la compression à chaud.

525-Propriétés chimiques et mécanismes.

Pour les céramiques ioniques et les métaux, à basse température et/ou basse pression, les phénomènes de diffusion (NABARRO, COBLE) sont primordiaux. Pour les produits à haute symétrie comportant des plans primaires de glissement, l'écoulement plastique peut être important à haute température (R228). La diffusion joue un rôle plus important pour les céramiques que pour les métaux (R122), plus important pour les céramiques ioniques que pour les céramiques covalentes, plus pour les structures complexes que pour celles dont le haut degré de symétrie permet le glissement de plans cristallographiques (R228).

Du fait d'un coefficient de diffusion suffisamment élevé d'une des espèces, les céramiques à liaison ionique (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO) se frittent à relativement basse température. Par contre dans les céramiques covalentes : nitrure de silicium, nitrure de bore, carbure de silicium, la mobilité des ions est très faible, le frittage ne peut alors avoir lieu qu'à des températures voisines de celles de la décomposition ou aux très fortes pressions (R228).

On admet actuellement la présence de plusieurs mécanismes simultanés. Dans le cas des céramiques covalentes, pour lesquelles on opère à haute température, en plus des mécanismes plastiques, les grains ont tendance à croître et l'on utilise souvent des adjuvants qui donnent une phase liquide.

526-Evolution des conceptions sur les mécanismes.

5261-Mise en cause de la notion de viscosité.

Les progrès de la théorie des dislocations ont fait évoluer la théorie du frittage sous charge, le terme de déformation plastique prend pour certains auteurs un sens plus large comme pour LENEL (R128) qui donne la définition suivante : "la déformation plastique est le changement irréversible de forme d'un solide, changement, dépendant du temps, sous l'action d'une contrainte". Cette définition n'implique aucune hypothèse sur la nature du mécanisme, comme d'ailleurs les équations rhéologiques données par les premiers auteurs. Parmi les mécanismes de déformation plastique on fera alors la distinction entre les mécanismes diffusionnels et les mécanismes de glissement, la frontière entre le domaine d'application de ces mécanismes se situe au niveau de la contrainte exercée. Pour un métal cubique, la transition entre les mécanismes diffusionnels et de dislocation se situe, d'après LENEL (R128), vers 1 MPa.

Ce problème de vocabulaire entraîne une certaine confusion qui est aussi entretenue par la notion de viscosité, celle ci se rattache dans un premier temps aux équations rhéologiques classiques (figure 5c courbes 1&2) :

$$\text{solide de BINGHAM} \quad \sigma = \eta_{\infty} \dot{\epsilon} + \sigma_c \quad \text{si} \quad \sigma > \sigma_c \quad (E \ 5.1)$$

$$\sigma = 0 \quad \text{si} \quad \sigma < \sigma_c$$

$$\text{solide de NEWTON} \quad \sigma = \eta_{\infty} \dot{\epsilon} \quad (\text{c'est à dire } \sigma_c=0) \quad (E \ 5.2)$$

Or les équations de diffusion de NABARRO (R100) HERRING (R101) ou de COBLE (R14), où la déformation est proportionnelle à un gradient de potentiel chimique, font apparaître une formulation semblable à l'équation de NEWTON.

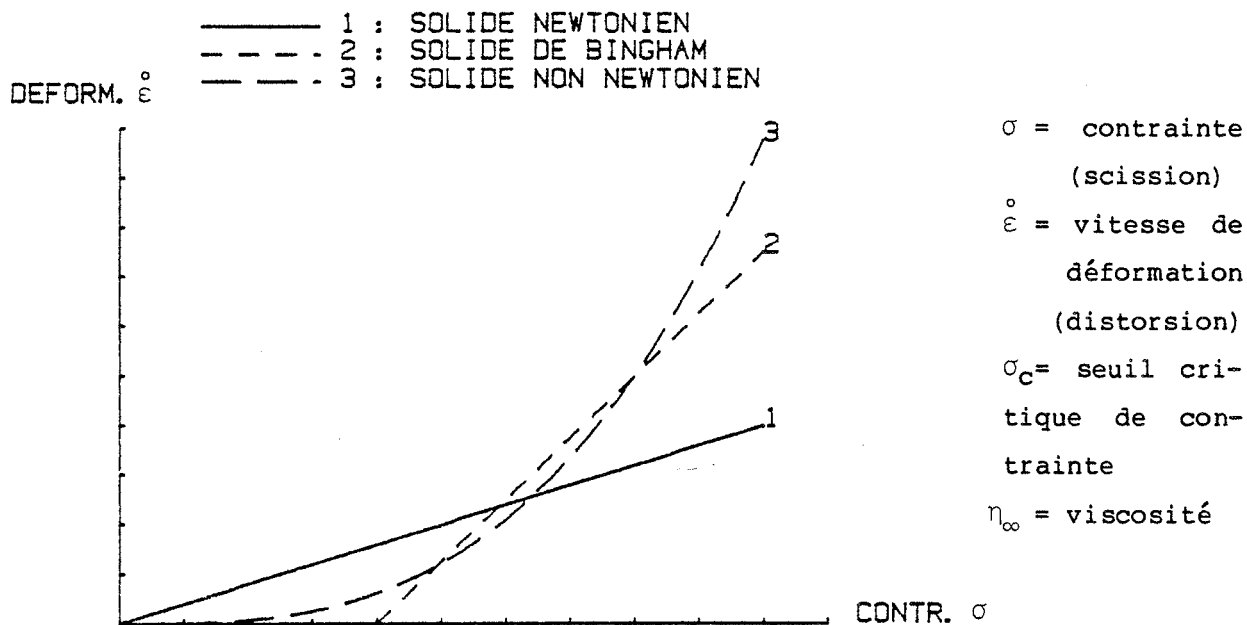


Figure 5c : comportement de solides soumis à une contrainte, relation contrainte déformation.

Dans la formule suivante le coefficient $(T \cdot \exp(+U/RT))/k$ peut être rapproché de la viscosité η_∞ , alors que les fondements théoriques sont différents :

$$\sigma = \dot{\epsilon} \cdot \frac{T}{k} \cdot \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (E 5.3) \quad (R127)$$

L'équation rhéologique met en jeu un continuum alors que la seconde est fondée sur des inhomogénéités structurales comme les joints de grains COBLE (R14). De même SCHOLZ (R13) a montré que les équations de MURRAY et de KOVAL'CHENKO pouvaient prendre des formes très voisines. La confusion dénoncée par LENEL (R128) semble persister chez certains auteurs (R137).

5262-Les mécanismes non-newtoniens.

Les mécanismes diffusionnels, comme les équations rhéologiques, faisaient intervenir la proportionnalité entre la contrainte, la pression, et la vitesse de déformation, par analogie on parle de processus newtoniens. D'autres mécanismes, théorie de la dislocation, ont ensuite été envisagés, ils sont non-newtoniens, la déformation en régime stationnaire étant proportionnelle à une puissance de la contrainte supérieure à 1.

processus newtoniens
(diffusion d'atomes)

$$\dot{\epsilon} = K \frac{\sigma}{T} \exp\left(\frac{-U}{RT}\right) \quad (E 5.4)$$

processus non-newtoniens
(déplacement groupes d'atomes)

$$\dot{\epsilon} = K \frac{\sigma^n}{T} \exp\left(\frac{-U}{RT}\right) \quad (E 5.5)$$

Les études modernes portent plus sur cette théorie des dislocations qui donne une équation de base de type non newtonienne, comme celle de WEERTMAN (R213) établie pour le fluage des polycristaux. LENEL (R127) propose de prendre la forme générale : $\dot{\epsilon} = k \cdot \sigma^n$ et rejette (R128) la notion de seuil critique qui apparaît dans l'équation rhéologique des solides de BINGHAM. Par contre d'autres auteurs, (R242) (R389), trouvent un seuil de contrainte critique.

En général ces études s'attachent moins à donner une équation cinétique sous forme intégrée $Q=f(t)$, que de rechercher les processus de déformation de la matière révélés par la valeur de n (tableau 5A), les données cinétiques restant sous forme différentielle.

valeur de n	mécanisme	phénomène physico-chimique	
n < 1	influence inhibitrice	présence de gaz dans les pores intervenant sur la pression exercée	gaz non soluble $-P_g (R_a/R)^3$ (R135)
			gaz soluble $-P_g$ (R1) (R148)
		surface des grains non réactive (R133)	
		croissance secondaire des grains (R133)	
n _{cons.} = 1	mécanisme newtonien	diffusion en volume (NABARRO (R100), HERRING (R101)), ou aux joints de grains COBLE (R231)	
n _{cons.} > 1	mécanisme non-newtonien	voir tableau suivant 5C valeurs de n : 3 4,5 et 5	
n _{var.} > 1	combinaison de mécanismes en parallèle, série ou successifs.	n ₁ =4,5) n ₂ = 1) n ₁₂ =3 GIFFKINS (R230)	

Tableau 5A - Valeur de n, la puissance de la contrainte dans l'équation de déformation, selon les mécanismes mis en jeu.

Dans le cas où le coefficient n vaut 1 on se retrouve devant une équation semblable à l'expression de l'équation rhéologique d'un processus newtonien, deux cas peuvent se présenter sous cette forme: la diffusion en volume de NABARRO et HERRING ou diffusion aux joints de grains de COBLE, le coefficient k ayant des formulations différentes selon le cas.

Pour les mécanismes non newtoniens, c'est à dire avec $n > 1$, d'autres auteurs proposent différentes hypothèses (voir tableau 5B) comme la montée des dislocations (R133) où n peut valoir 3, 4 ou 4,5 selon les matériaux. Les mécanismes mettant en jeu les dislocations, qui conduisent à la déformation de la matière, se décomposent en 3 étapes : génération des dislocations au sein du cristal, diffusion-glissement des plans, empilement/montée des dislocations. Cette dernière étape plus lente limite en général la cinétique.

Il faut donc dans un premier temps trouver la valeur de n qui pourrait nous donner la nature du mécanisme, ensuite la formulation théorique permet d'ajuster les autres coefficients, en prenant en compte la température et d'autres grandeurs : porosité, taille des grains...

Il faut noter que la plupart des modèles indiqués au tableau 5B ont été développés pour des métaux, les céramiques posant des problèmes plus complexes.

5263-Comparaison entre les coefficients trouvés dans les modèles et leurs valeurs trouvées par ailleurs

Dans le cadre de notre étude nous n'avons pas pu comparer le comportement du matériau en frittage sous charge et en fluage à chaud, ce qui en toute rigueur doit être le moyen de vérifier la validité d'un mécanisme de déformation.

Dans le cas où ces comparaisons ont été menées, la concordance semble assez bonne pour les énergies d'activation, par contre pour les coefficients de diffusion l'application des mécanismes de COBLE ou de NABARRO HERRING donne des coefficients de diffusion de deux ordres plus grand que les coefficients d'autodiffusion trouvés par une autre méthode (R133) (R374).

mécanisme		exposants		coef. de diffusion	références
m	n				
diffusion en volume de lacunes		2	1	D_1	NABARRO (R100) HERRING (R101)
diffusion de lacunes aux joints de grains		3	1	D_{gb}	COBLE (R231)
diffusion de lacunes aux joints de grains autour des marches	en volume	1	1	D_1	ASHBY
	le long des joints de grains	1	1	D_{gb}	ASHBY
glissement/montée des dislocations	contrôlé par la montée	1	4,5	D_1	WEERTMAN (R213)
	contrôlé par le glissement	0	3	D_1	
dislocations comme sources/puits de lacunes		0	3	D_1	NABARRO
diffusion en court circuit le long des dislocations		0	5	D_p	NABARRO
Glissement aux joints de grains par glissement montée des dislocations	en zone proche des joints de grains	1	4,5	D_1	LANGDON
	aux joints de grains	0	3	D_1	LANGDON

Les paramètres m et n sont définis par la formule générale :

$$\epsilon = \frac{k}{T} \cdot \frac{\sigma^n D}{(GS)^m} \cdot \exp\left(\frac{-U}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} GS : \text{taille des grains} \\ D : \text{coefficient de diffusion} \\ \text{correspondant au mécanisme} \end{array} \quad (E 5.6)$$

D_1 : coefficient d'autodiffusion en volume.

D_{gb} : coefficient de diffusion au joint de grain.

D_p : coefficient de diffusion court circuit le long des dislocations.

Tableau 5B : Valeur des coefficients n et m , dans l'équation déformation-contrainte, selon les mécanismes mis en jeu. D'après SPRIGGS et DUTTA (R130).

5264-Les mécanismes simultanés.

Même pour le fluage à chaud les phénomènes réels sont plus complexes. GIFFKINS (R230) a recensé dans quatres revues internationales, pour les années 1961 à 1968, toutes les publications portant sur le fluage, toutes les valeurs entières de n entre 1 et 11 ont été trouvées. On a cité 25 fois des valeurs inférieures ou égales à 4, 19 fois la valeur 5 et 9 fois des valeurs supérieures à 5, des valeurs non entières ont été données pour les céramiques. Cette profusion de modèles relativise la possibilité de conclure sur tel ou tel mécanisme à partir d'une puissance trouvée expérimentalement.

Si les auteurs s'accordaient, depuis longtemps, sur le fait que les mécanismes de diffusion et de glissement pouvaient se produire en même temps, ils supposaient que selon le domaine de contrainte l'un prédomine largement sur l'autre. Dès 1968 SPRIGGS et ATTERAAS énoncent la possibilité de plusieurs mécanismes simultanés contribuant au frittage sous charge, l'un d'entre eux étant prépondérant mais il est "aidé" par les autres (SPRIGGS R130), cela met en doute la possibilité de construire une équation cinétique à partir d'un seul mécanisme, ou de construire un diagramme d'ASHBY (R383).

Cette réflexion qualitative a été étayée ensuite par les travaux de GIFKINS vers 1970 (R230) sur le fluage à chaud montrant que l'on obtient, même en cas de mécanismes indépendants, des régimes cinétiques intermédiaires entre deux mécanismes sans que les résultats expérimentaux puissent le détecter. GIFKINS (R230) a montré que lorsque plusieurs mécanismes simultanés (concurrentiels ou séquentiels) se produisaient, les essais de fluage à chaud ne permettaient que rarement de trancher entre les mécanismes, ni même de déceler une transition entre deux mécanismes différents. On se trouve en fait souvent en régime intermédiaire du fait de l'impossibilité de faire des mesures de fluage dans un intervalle suffisamment large de la contrainte σ . Ces réflexions prennent une plus grande importance dans le cas du frittage sous charge pour lequel ε et σ ne sont calculés qu'à partir d'hypothèses simplificatrices et avec un intervalle des valeurs de la contrainte, et même de la température et de la granulométrie, encore plus limité que pour le fluage à chaud.

JOHNSON (cit. in (R156)) évoque le même problème pour les premiers stades du frittage avec deux chemins de diffusion en parallèle.

Par ailleurs quand on compare les courbes 2 et 3 de la figure 5c on remarque qu'elles sont proches dans le domaine de contrainte représenté, elles s'écartent à plus haute contrainte, mais alors rien ne permet d'être sûr pour une expérimentation que le mécanisme soit le même.

Ces objections mettaient en cause les mécanismes eux mêmes ; un certain nombre d'autres problèmes se posent pour les adapter au frittage sous charge, car dans ce cas on ne peut plus définir de régime stationnaire, base de ces théories, du fait que le matériau évolue tout au cours de la densification.

Avant de passer aux modèles il faut considérer le troisième facteur évoqué au dessus : le calcul de la contrainte.

53-Les forces conduisant au frittage.

531-Les forces en présence.

On se trouve en présence de trois forces la pression dite de LAPLACE, celle des forces de tension superficielle en $1/R$, la pression éventuelle d'un gaz inclus dans les pores, ces deux premières forces sont celles que l'on rencontre en frittage naturel, et une troisième la pression exercée sur l'échantillon et transmise par l'échantillon lui même. En toute rigueur il faudrait rajouter la pesanteur mais elle est négligeable.

La présence de gaz dans les pores fermés peut limiter, voire stopper, la densification. Dans le cas d'un gaz soluble la pression du gaz est constante, dans celui d'un gaz non soluble la pression du gaz augmente quand la porosité c'est à dire le diamètre des pores diminue (voir tableau 5B).

Une forme générale permet de prendre en compte ces différents facteurs :

$$\sigma_e = K \sigma_a + \frac{2\gamma}{R_{\text{pore}}} - P_{\text{gaz}} \quad (\text{E } 5.7)$$

en général les deux derniers facteurs sont négligeables, le facteur K prend différentes formulations de la porosité selon les auteurs.

En toute rigueur, en fin de compression quand R tend vers 0, la pression de LAPLACE, c'est à dire les forces de tension superficielles en $1/R$, peut dépasser la valeur de la pression appliquée, mais l'étape finale reste entachée de nombreuses incertitudes (voir Annexe 2).

5321-Transmission hydrostatique.

L'hypothèse la plus simple consiste à considérer un milieu idéal totalement isotrope transmettant intégralement la pression selon les lois de l'hydrostatique. Dans les modèles phénoménologiques il faut calculer, à partir de cette pression transmise, la contrainte effectivement exercée en construisant un modèle "géométrique" de particule ou de pore. Mais cette hypothèse a été souvent critiquée pour la compression uniaxiale, qui nous intéresse. Des études (R21) (R218) (R134) ont été faites sur des poudres à froid pour lesquelles ce phénomène influe considérablement sur le frittage naturel ultérieur.

Pour la compression à chaud, KAKAR (R123) a étudié la transmission de la pression dans le matériau en développant un modèle pour divers types d'empilements de sphères. Il a expérimentalement souligné la grande différence entre la contrainte exercée dans l'axe et perpendiculairement en montrant que les surfaces de contact entre des sphères après déformation sont 2,2 fois plus grandes dans le plan perpendiculaire à l'axe de la pression que dans un plan parallèle (R216). GOROKHOV (R146) a pris en compte cette anisotropie en introduisant un coefficient d'écart à l'isostatisme, mais sa formulation, développée à partir d'une approche rhéologique, rentre difficilement dans un modèle cinétique de type récent.

L'effet de cette anisotropie peut se traduire pour certains types de matériaux anisotropes, comme le nitrure de bore BN hexagonal, par une forte texturation de l'échantillon, ce n'est pas le cas pour le reste des composés préparés (§123).

5322-Influence de la porosité.

La porosité et sa variation influent sur la contrainte réellement exercée sur le matériau. Pendant le premier stade du frittage on comprend facilement que la pression exercée par les poinçons ne se transmette dans la matière que par les surfaces de contact entre les particules, la contrainte est donc largement supérieure à celle que l'on pourrait calculer en divisant la force transmise à la surface de l'échantillon par les poinçons. Le phénomène est identique pour les stades 2 et 3, tout en étant moins immédiat à calculer.

Pour une même pression extérieure la contrainte appliquée effectivement sur le matériau en déformation diminue pour tendre vers P_a quand la porosité tend vers 0.

La plupart des auteurs ont introduit cette influence dans leur calcul. McCLELLAND (R9), en reprenant l'hypothèse phénoménologique de MURRAY (R2) du pore et de la coque, introduit un calcul, assez contesté, conduisant à la formule (E 5.8). D'autres auteurs ont proposé des formulations sur la base d'hypothèses très différentes :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{P_a}{1-Q^{2/3}} \quad \text{McCLELLAND (R9)} \quad (\text{E 5.8})$$

$$\sigma_{\text{eff}} = P_a \cdot (1+2Q) \quad \text{VASILOS (R374)} \quad (\text{E 5.9})$$

$$\sigma_{\text{eff}} = P_a \cdot (1+bQ) \quad \text{ROSSI (cit in R14)} \quad (\text{E 5.10})$$

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{P_a}{1-Q} \quad \begin{array}{l} \text{FARNSWORTH (cit in (R14))} \\ \text{BROOK (R229)} \end{array} \quad (\text{E 5.11})$$

D'après COBLE (R14) il est impossible de trancher expérimentalement entre les différentes formulations, tant les incertitudes sur les autres hypothèses sont grandes. De plus vers les faibles porosités, la différence porte sur

le premier ordre. Pour cela et compte tenu de considérations physiques, il propose la dernière formulation, qui a pour avantage de simplifier les équations. Il est à noter que la plupart des modèles phénoménologiques, KOVAL'CHENKO (R18) DENISENKO (R137), ne font pas intervenir l'influence de la porosité au niveau du calcul de la contrainte exercée, mais à celui des coefficients de viscosité ce qui formellement revient au même sur l'équation finale. Cela d'ailleurs ne fait que renforcer les confusions possibles quand des formulations identiques ont des fondements théoriques très différents (voir au dessus §5261). Cela souligne aussi le côté artificiel de la séparation des trois hypothèses de la construction des modèles : morphologie, contrainte et déformation (figure 5a).

54-Comportement réel et comportement idéal des céramiques.

La modélisation suppose la simplicité des mécanismes de base et la possibilité de les étudier de façon isolée, en fait les différents facteurs cités au dessus sont en étroite interrelation, ce qui jette des doutes sur une certaine causalité formelle des modèles. Certaines notions introduites ne sont pas aussi évidentes qu'il y paraît : pore, taille des grains ..

La plupart des modèles suppose une homogénéisation de la taille et de la situation des pores, permettant de travailler sur un seul phénomène, ce qui ne correspond pas toujours à la réalité.

Pour ce qui est de la taille des pores, le cas du frittage réactif de $B_{12}O_2$, qui entraîne la création de pores de taille importante à la place des grosses particules de B_2O_3 , est un cas qu'un modèle prend difficilement en compte, mais que le bilan du volume des phases en présence (§4223) et une étude métallographique permet de mieux comprendre.

541-Croissance des grains.

La taille des grains joue un rôle important sur la cinétique de frittage. Il faut se méfier des mesures de granulométrie qui donnent une taille pour des grains individualisés (dispersion dans un liquide par ultrasons), alors que dans l'échantillon les grains restent agglomérés et se frittent rapidement (R156), les pores résiduels sont situés ensuite en général à la périphérie de ces agglomérats. On passe ainsi d'une répartition bimodale de la taille des pores à une répartition monomodale de taille supérieure aux grains isolés, ceci est particulièrement vrai pour les poudres fines de céramique.

Des phénomènes de croissance des grains peuvent conduire à une densification. Ce phénomène se place à un niveau intermédiaire entre les hypothèses morphologiques et le mécanisme de déformation puisque les mécanismes de diffusion des atomes interviennent. La croissance des grains peut se passer à deux moments :

- a) Au stade final ce que le frittage sous charge permet de limiter par rapport au frittage conventionnel.
- b) Pendant la programmation de température, en dessous de la zone de frittage, lors d'une réaction ou d'un changement de phase, c'est ce que CHAKLADER (R212) appelle le frittage réactif.

Ces phénomènes peuvent être mis à profit pour assurer la densification (cf. §3411).

542-Situation des pores.

L'emplacement de la porosité joue un rôle fondamental sur sa résorption éventuelle. Lorsque cette porosité se situe aux joints de grains elle se trouve là où les concentrations en défauts sont les plus importantes, le frittage en est facilité. Dans certains cas où il y a coalescence et/ou croissance des grains, des pores peuvent se trouver piégés à l'intérieur d'un grain et se résorber très difficilement. L'étude cinétique ne peut pas le révéler directement, c'est une étude métallographique qui met en évidence ce phénomène pour lequel le chimiste doit trouver la parade.

Dans le cas de ferrites NOTIS (R158) propose, par exemple, un pré-frittage naturel en atmosphère d'oxygène pour forcer les pores à rester au joint de grain. Pour le carbure de bore riche en bore, obtenu par frittage réactif de bore et de carbure de bore B_4C , BOUCHACOURT (R239) (R245) met en évidence la porosité intragranulaire qui bloque le frittage, il faut alors broyer le produit obtenu et opérer un nouveau frittage à partir de la poudre de la composition finale désirée.

543-Niveau de contrainte et mécanismes.

Le type de déformation dépend principalement du niveau de la contrainte exercée, la forme des pores ou grains intervenant seulement au second plan. Plus précisément LENEL postule (R127) (R128) que le mode de déformation dépend de la contrainte exercée et non de la force qui entraîne cette contrainte : tension superficielle, pression exercée, gravité. Mais à chaque type de force on peut faire correspondre, via la morphologie du matériau (grains, pores), un niveau des contraintes et donc un mécanisme.

Dans le cas de la compression à chaud la pression exercée induit une contrainte bien supérieure aux autres forces possibles, ce qui d'ailleurs entraîne une rapide densification avec une faible croissance des grains puisque cette dernière dépend de la tension superficielle. MURRAY (R2) donne, à titre d'exemple, le cuivre pour lequel la force de tension superficielle d'un pore de $30\mu m$ est équivalente à une pression extérieure de 1 atmosphère. Les pressions utilisées en compression à chaud sont de l'ordre de plusieurs centaines d'atmosphères, le niveau des contraintes et donc les mécanismes de déformation et les modèles développés ne peuvent donc pas être les mêmes pour le frittage naturel et pour le frittage sous charge contrairement aux développements théoriques des premiers auteurs.

La diminution de la contrainte au cours du temps pour une même pression exercée permet la succession dans le temps de phénomènes de glissement, plastiques (?!), suivis de processus diffusionnels (R128) (R124). En fait comme nous l'avons vu les phénomènes semblent se recouvrir, plusieurs mécanismes intervenant simultanément.

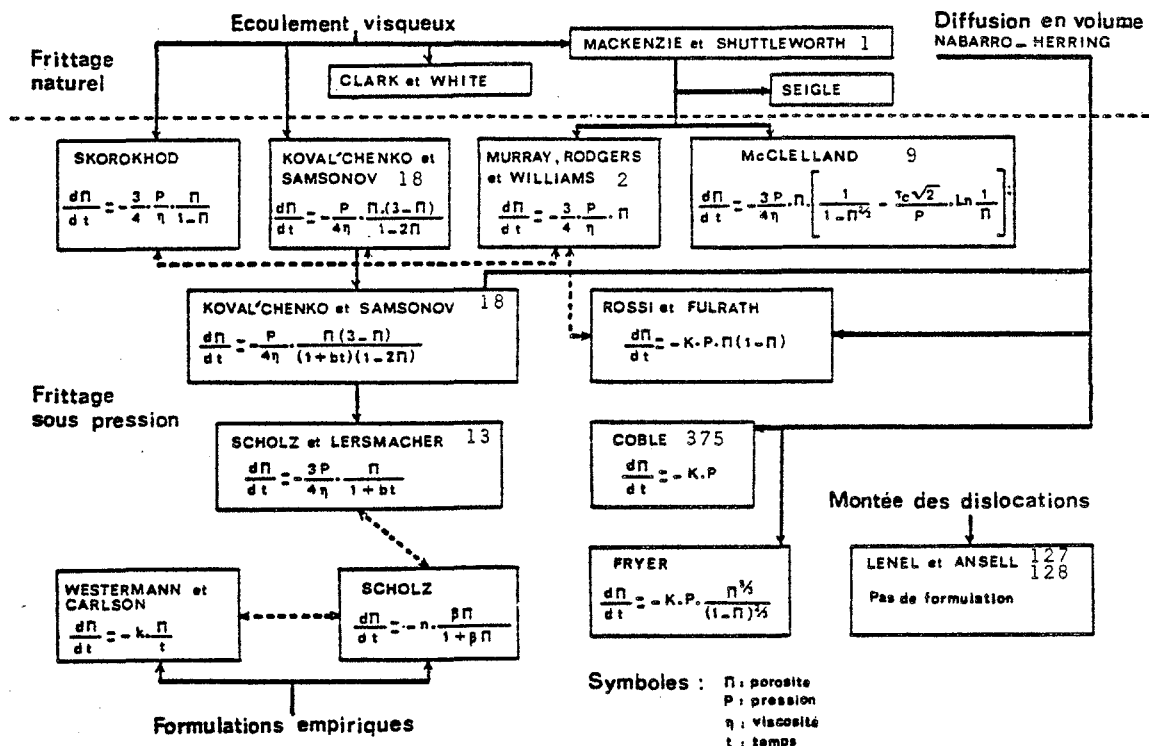


Figure 5d : Modèles de frittage sous charge d'après PASTOR (R6).

La notion de densité limite, liée à la scission critique dans les modèles rhéologiques, semble être abandonnée par les auteurs, certains matériaux supposés non densifiables complètement l'ayant été par la suite. Tout au plus KAKAR (R123) en introduisant la notion de dureté à chaud (R124) réintroduit une densité limite, mais il s'agit en fait d'une densité critique limite entre les domaines d'influence des processus non-newtoniens et diffusionnels, ces derniers étant plus lents. La mise en oeuvre de processus uniquement non-newtoniens conduirait à une densité limite (R374).

En règle générale on considère que pour les fortes contraintes, c'est à dire les fortes pressions appliquées, les mécanismes non-newtoniens sont prépondérants, la variation de la contrainte avec la porosité peut se traduire par la succession dans le temps de mécanismes non-newtoniens suivis de processus diffusionnels sous la forme de deux pentes sur les diagrammes $\ln \dot{\epsilon} / \ln \sigma$. Il convient alors de chercher cette pression seuil pour laquelle s'opère cette transition.

55-Construction des modèles théoriques de la compression à chaud.

Le but de notre étude n'est pas de chercher une théorie générale du frittage sous charge mais de mieux connaître les paramètres du frittage. Nous avons donné les éléments à la base de la construction des modèles, nous développerons quelques exemples en montrant l'évolution des travaux de modélisation.

551-Evolution des concepts et des modèles.

Pour les développements théoriques on peut considérer plusieurs approches, plusieurs familles de modèles mais leur construction fait toujours intervenir plus ou moins directement des hypothèses morphologiques, un mécanisme de déformation, et le calcul de la contrainte exercée. A partir de ces hypothèses une équation d'état est donnée. La figure 5a donne grossièrement ces interrelations dans le cas de l'utilisation du théorème de travaux virtuels.

Bien que les auteurs ne soient guère prolixes sur les méthodes expérimentales, il semble que le suivi dilatométrique du frittage et le calcul de la densité pendant tout le palier de pression ne date que de 1961, avec par exemple LERSMACHER (R120). Mais de nombreuses études postérieures utilisaient encore une mesure ex-situ de la densité après un protocole de chauffe et de pression fixé et supposé reproductible. En général les auteurs n'opéraient des expérimentations que pour une seule gamme de pressions, comme les y encourageait l'utilisation d'équations rhéologiques et de modèles phénoménologiques. La notion de contrainte critique justifiait celle de densité limite, celle qu'on était supposé atteindre en fin de compression.

552-Les modèles issus du frittage naturel (figure 5d & (R6)).

Les modèles théoriques de la compression à chaud ont été à l'origine dérivés de ceux développés pour le frittage naturel comme celui de MURRAY (R2), à cela près que l'on remplace la force active $2\gamma/r$ du frittage simple (tension superficielle), par un terme représentant la pression P exercée, dont l'effet prédomine dans la compression à chaud. La première étape est en général rapidement franchie, on ne considère plus précisément que les deux dernières étapes c'est à dire celles concernant la disparition des pores.

Par suite de l'amélioration des connaissances sur les mécanismes de déformation et des possibilités de mesure in situ, un tournant s'est opéré dans la modélisation. Le matériau n'était plus considéré comme homogène, mais polycristallin, cette tendance existait déjà quand KOVAL'CHENKO (R18) introduisait le mécanisme diffusionnel de NABARRO HERRING de façon indirecte via la croissance des grains, mais elle s'est développée avec COBLE (R214). Les équations des modèles sont données au tableau 3C.

Figure 5e : Décomposition du calcul du modèle de MURRAY (R2)

hypothèse morphologique

nombre constant (N) de pores, volume du solide (V_s) constant et par unité de volume solide
 $n = \frac{N}{V_s} = \text{constant}$
 pores identiques de même rayon r_1 :

$$n = \frac{4\pi r_1^3}{3} = \frac{1-D}{D} = \frac{Q}{1-Q}$$

$$r_1 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{Q}{1-Q}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{n^{1/3}} \rightarrow \frac{dr_1}{dt} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{n^{1/3}} \cdot \frac{1}{(1-Q)^{4/3} Q^{2/3}} \frac{dQ}{dt}$$

$$\frac{dr_1}{dt} = - \frac{r_1}{3} \cdot \frac{1}{(1-D)D} \cdot \frac{dD}{dt}$$

$$u_1 = \frac{dr_1}{dt} = - \frac{r_1}{4(1-Q)\eta_\omega} \left(\frac{2Y}{r_1} + P + \sqrt{2} \cdot \tau_c \ln Q \right)$$

$$+ \frac{2Y}{r_1} + P + \sqrt{2} \cdot \tau_c \ln Q = - \frac{4}{3} \eta_\omega \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt}$$

calcul de la contrainte

ensemble coque-pore de même densité (D) que le solide :

l'action de la tension superficielle s'exerce à la surface des pores :

Le continuum transmet intégralement la pression P extérieure :

Coque incompressible :

$$\frac{4\pi}{3} r_2^3 - \frac{4\pi}{3} r_1^3 = \text{cte} \rightarrow u_1 r_1^2 = u_2 r_2^2 = u r^2$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{du}{dr}$$

$$W_{fext.} = -(4\pi r_2^2) P u_2$$

$$W_{Y/utemps} = -Y \frac{d\sigma}{dt} = - \frac{d4\pi r_2^2}{dt} = -Y (8\pi r_1) \cdot dr_1 \rightarrow W_{Y/utemps} = -(4\pi r_1^2) \cdot \frac{2Y}{r_1} \cdot u_1$$

$$W_{fext.}/utemps = -(4\pi r_1^2) P u_1$$

$$-(4\pi r_1^2 u_1) \left(\frac{2Y}{r_1} + P \right) = 4 \cdot 3 u_1^2 r_1^2 \cdot 4\pi \left[\frac{r_2^2}{r_1^4} \left(-\frac{1}{3} \eta_\omega \left(\frac{1}{r_2^3} - \frac{1}{r_1^3} \right) - \frac{\tau_c}{2 \sqrt{2} u_1 r_1^2} \ln \frac{r_2}{r_1} \right) dr \right]$$

$$-(4\pi r_1^2 u_1) \left(\frac{2Y}{r_1} + P \right) = \int_{r_1}^{r_2} 3 \cdot \frac{4 u_1^2 r_1^2}{r^6} \left(\eta_\omega - \frac{\tau_c r^3}{2 \sqrt{2} u_1 r_1^2} \right) 4\pi r^2 dr$$

mécanisme de déformation

Solide de BINGHAM, il y a déformation si $|\tau| > |\tau_c|$:

$\dot{\epsilon} = \frac{du}{dr}$: distorsion radiale
 \dot{s} : distors. octaédrique

Théorie de la viscosité :

$$\tau = \eta_\omega \dot{s} + \tau_c$$

$$\dot{s} = \sqrt{2} \dot{\epsilon}$$

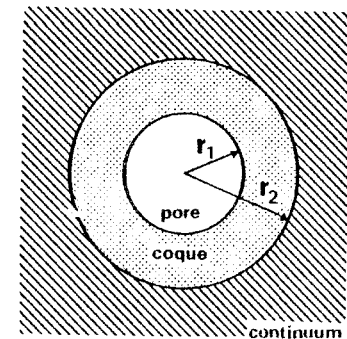
$$\dot{E} = \frac{3}{2} \tau \dot{s}$$

$$\dot{E} = 3 \dot{\epsilon}^2 \left(\eta_\omega + \frac{\tau_c}{\sqrt{2} \cdot \dot{\epsilon}} \right)$$

$$W_{fext.}/utemps + W_{tension}/utemps = \int_{r_1}^{r_2} \dot{E} dV = \int_{r_1}^{r_2} \dot{E} 4\pi r^2 dr$$

N = nombre de pores (constants)
 r_1 = rayon des pores
 r_2 = rayon des coques
 r = rayon d'une sphère centrée sur le pore
 u = vitesse radiale dr/dt
 Y = tension superficielle
 Q = porosité relative

\dot{s} = distorsion octaédrique
 $\dot{\epsilon}$ = distorsion radiale
 τ = scission
 τ_c = scission critique
 η_ω = viscosité
 t = temps
 \dot{E} = énergie d'écoulement visqueux



Le modèle le plus connu, auquel on fait en général référence est celui de MURRAY (R2). Il considère comme hypothèse morphologique, la disparition d'un pore sphérique de rayon r_1 entouré d'une coque de rayon r_2 , elle même noyée dans un continuum qui transmet intégralement la pression hydrostatique P . Le nombre total de pores N est constant et tous ont le même rayon. Ce modèle est donc applicable pour la porosité fermée. Il dérive directement du modèle de frittage de MACKENZIE (R1), on rajoute la pression appliquée P_a à la force de densification $2\gamma/r$. Les différentes étapes du calcul complet sont données figure 5e. Le mécanisme de densification est celui d'un solide de BINGHAM et l'équation cinétique provient de l'égalité du travail des forces de densification et de l'énergie dissipée dans la déformation.

En fait dans le domaine de pression utilisé les forces de tension superficielles sont négligeables, et d'autre part on considère que la scission critique est elle aussi négligeable. Cela conduit à la forme considérablement simplifiée de l'équation, forme sous laquelle elle est vérifiée par les expérimentateurs sur des matériaux cristallins.

5522-McCLELLAND (R9).

McCLELLAND reprend la construction du modèle de MURRAY (R2) en modifiant le calcul de la contrainte effectivement exercée pour tenir compte de l'évolution de la porosité. Mais son calcul peut être contesté, il est en contradiction formelle avec l'hypothèse fondamentale de MURRAY : la transmission hydrostatique de la pression.

5523-KOVAL'CHENKO (R18).

Ce modèle se rapproche plus des conceptions actuelles, il considère le produit comme des bulles de gaz dans un continuum incompressible, il relie la variation de volume à celle de la porosité : c'est l'expression de la déformation que l'on retrouve actuellement (cf. E 5.13).

Pour tenir compte de l'évolution du comportement au fur et à mesure de la densification KOVAL'CHENKO fait porter l'accent sur la variation de la viscosité et non sur la pression exercée sur les bulles de gaz dans le continuum.

5524-COBLE (R14)

COBLE développe un modèle fondé sur la diffusion aux joints de grains, mais pour construire son modèle il doit faire une hypothèse sur la morphologie des phases en présence : pores fermés sphériques et tous de même taille. Il introduit aussi une symétrie sphérique autour du pore avec une coque qui se déforme par diffusion radiale des lacunes, bien qu'elles proviennent des joints de grains. Il justifie cette hypothèse par le fait qu'un pore est en général au moins à l'intersection de quatre grains et donc de 6 joints de grains, et que le pore étant la source des lacunes et les joints le puits on peut négliger la diffusion transversale d'un joint à l'autre.

Il faut noter ici la différence avec le même processus diffusionnel appliqué à un matériau dense en cours de fluage les sources sont alors les joints en tension et les puits ceux qui sont en compression. Le chemin de diffusion depuis les joints de grains vers la surface des pores varie avec la porosité. L'équation différentielle est valable instantanément mais ne peut pas être intégrée pour prédire l'évolution au cours du temps, elle ne pourrait l'être qu'à partir d'un certain nombre d'hypothèses restrictives pour lesquelles on dispose de peu d'informations : répartition et taille des pores par exemple. Bien qu'au niveau morphologique, déformation d'un ensemble coque pore, on retrouve la construction de MURRAY il faut noter que les fondements théoriques sont différents.

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{3D_1 \Omega}{r_2^3 kT} \cdot \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 - r_2} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r_1} + \frac{P_a}{1-Q} \right) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} r_1 \text{ rayon du pore} \\ r_2 \text{ rayon de la coque} \end{array} \quad (E 5.12)$$

Comme nous l'avons signalé au dessus la construction des modèles a considérablement évolué et part d'une relation entre contrainte et déformation, l'objectif n'étant plus de prévoir une équation cinétique mais de rechercher le mécanisme de déformation en cause.

Ces mécanismes diffusionnels comme les équations rhéologiques faisaient intervenir la proportionalité entre la contrainte, la pression, et la vitesse de déformation, caractéristique des processus newtoniens. D'autres mécanismes non-newtoniens, théorie de la dislocation, ont ensuite été envisagés.

553-Les modèles se rapprochant de la déformation à chaud.

Une importante évolution des modèles s'est opérée sous la double influence des améliorations expérimentales et de l'évolution des concepts sur les mécanismes de déformation mécaniques à chaud et principalement de la théorie des dislocations.

Les modèles sont devenus autonomes par rapport à ceux du frittage naturel, en se rapprochant des études de propriétés mécaniques à chaud, comme le fluage, l'équation d'état n'étant plus celle des travaux utilisée dans les modèles phénoménologiques, mais la relation qui lie la déformation ϵ et la contrainte σ . Si pris individuellement les trois aspects: morphologie, mécanisme et contrainte n'ont évolué que sensiblement, c'est la méthode de modélisation pour les combiner et ses objectifs qui ont fortement évolué.

Ces modèles partent de l'équation générale citée au dessus (E 5.6)

Nous ne reprendrons pas les calculs pour certains de ces mécanismes, mais seulement les hypothèses qui permettent de vérifier cette équation générale avec les données expérimentales.

L'application des formules développées pour des matériaux denses en régime stationnaire de déformation nécessite l'expression des valeurs de la déformation et de la contrainte on utilise en général les équations suivantes :

$$\epsilon_i = - \frac{dV}{Vdt} = - \frac{dL}{Ldt} = + \frac{dD}{Ddt} = - \frac{1}{(1-Q)} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad \begin{array}{l} \text{déformation instantanée} \\ \text{dépendant du degré} \\ \text{d'avancement (porosité) (R14)} \end{array} \quad (E 5.13)$$

$$\sigma = \frac{P}{(1-Q)} \quad \begin{array}{l} \text{contrainte exercée} \end{array} \quad (E 5.14)$$

La valeur de ϵ_i doit être déterminée en régime stationnaire, or nous n'avons que ϵ_i , il n'est pas immédiat de passer de l'un à l'autre, différentes approches sont possibles pour éliminer l'influence de la porosité Q , tant pour le calcul de la contrainte qui reste un compromis que pour celui de la vitesse de déformation stationnaire.

COBLE (R14) lui même pense que du fait des incertitudes, on ne peut comparer les coefficients de diffusion avec ceux que l'on pourrait trouver par une autre méthode expérimentale comme le fluage à chaud, et ainsi trancher expérimentalement sur le mécanisme, les comparaisons donnent en général des différences de plusieurs ordres. Dans notre cas particulier, celui du sous oxyde de bore, aucune autre méthode n'est même possible du fait de l'instabilité à haute température de ce composé ce qui nous ferme cette voie d'étude.

Les méthodes proposées sont ou bien un calcul approché de la vitesse de déformation stationnaire pour un certain intervalle de porosité, ou un calcul instantané à avancement identique, c'est à dire à porosité identique entre tous les essais.

a) Certains auteurs soulignent que le calcul des coefficients cinétiques doit se faire vers la fin de la compression la contrainte quand $\sigma_{eff} \sim P_a$, nous pensons que la précision du calcul de Q est trop mauvaise dans cet intervalle.

b) De même d'autres auteurs, LENEL (R128) (R127) pour du cuivre et PENTY (R141) pour de la mullite, proposent un artifice expérimental pour éviter de faire une hypothèse sur l'expression de la contrainte. Ils proposent d'introduire une discontinuité dans la pression ou la température (échelon), et de calculer ensuite les pentes de part et d'autre de cette discontinuité, les autres grandeurs, et particulièrement la porosité, étant supposées identiques avant et après, ce qui permet d'éliminer leur contribution. Il nous apparaît que cette méthode est intéressante pour un calcul approximatif, mais que sa mise en oeuvre expérimentale est difficile, il est en effet impossible de faire varier instantanément la pression ou la température. Le fluage des poinçons en graphite pour le changement de pression et le temps de mise à l'équilibre thermique pour le changement de température faussent les résultats.

c) Mc DONOUGH et SPRIGGS (R133) proposent, en s'inspirant du calcul de COBLE $\sigma_{eff} = P/(1-Q)$ de prendre la formule suivante :

$$\sigma_{eff}^n = \frac{p^n}{1-Q} \quad \text{c'est à dire} \quad \varepsilon_i = A' \cdot \frac{p^n}{(1-Q)} \quad (E 5.15)$$

ce qui n'est pas rigoureusement équivalent mais qui permet de calculer une valeur stationnaire pour la déformation grâce à la représentation de $(d\varepsilon_i/dt)$ en fonction de $(d(1-Q)/dt)$ ou l'on cherche la pente de la partie linéaire :

$$\frac{\circ}{\varepsilon} = \frac{(d\varepsilon_i/dt)}{(d(1-Q)/dt)} = A' \cdot p^n \quad (E 5.16)$$

La précision des mesures est trop mauvaise pour calculer toutes ces dérivées.

d) on peut aussi prendre la valeur suivante :

$$\varepsilon = A \left| \frac{P}{1-Q} \right|^n \quad (E 5.17)$$

à avancement identique Q_0 la représentation $\ln \varepsilon / \ln \left(\frac{P}{1-Q_0} \right)$ donne une droite dont la pente constante est n.

56-Comparaison entre les valeurs expérimentales et les modèles.

561-Validité des modèles dérivés du frittage naturel.

Nous avons comparé les 5 modèles cinétiques retenus avec la méthode graphique développée au §342.

5611-Comparaison des affinements.

En règle générale nous n'avons pas pu mettre en évidence de modèle qui soit considérablement meilleur que les autres, pour en juger nous les avons classés selon la valeur décroissante du coefficient de régression. Dans le cas des borures de titane, que nous avons portés pour mémoire dans le tableau 3D, les modèles de seconde espèce, 4 et 5, à croissance de grains semblent moins bons. Mis à part cela le classement des 5 modèles varie d'une compression à une autre prouvant que la précision des mesures de notre étude est moins bonne que les écarts possibles entre les modèles, et prouvent aussi, au moins sur nos produits que des raffinements de modèles sont superflus dans la plupart des cas pour suivre le frittage sous charge.

Les différences entre les modèles sont moins importantes que les erreurs faites sur l'estimation des grandeurs conduisant au calcul de la densité : pression, température, variation de dimension de la pastille comprimée. Il semble donc que les progrès doivent plutôt porter sur la mesure de ces paramètres, que sur des développements théoriques qui peuvent paraître artificiels. Mais en tout état de cause, il conviendrait d'élargir l'étude à un plus grand nombre de modèles et surtout à des produits différents pour pouvoir tirer une conclusion de portée vraiment générale.

Cette conclusion rejoint parfaitement l'esprit des travaux de PEJOVNIK (R150) et les réflexions de EXNER (R215) portant sur le frittage naturel et sa modélisation : "Le choix d'une équation spécifique paraît être fait entièrement sur la base de préférences personnelles" des expérimentateurs. "Il y a rarement d'exemple pour lequel l'agrément (entre modèle et mesure) ne soit pas excellent ou, au pire, raisonnablement bon". Le problème est identique pour les équations de frittage sous charge, bien que la pression et la température puissent être réglées alors que le frittage naturel ne permet de jouer directement que sur la température, la force de densification atteinte indirectement est encore moins bien mesurable.

Une certaine modestie semble s'imposer, on est alors bien loin des considérations de SCHOLZ (R13) en 1964 : "Des mesures exactes des courbes de densification en compression à chaud devraient faire la différence entre les équations qui suivent le mieux les expérimentations. C'est le prochain pas à faire pour un approfondissement des considérations théoriques."

Il existe deux raisons principales à ces incertitudes :

1) Déjà en 1970 COBLE (R14) soulignait que de nombreuses incertitudes subsistaient pour déterminer des grandeurs fondamentales : contrainte réelle en fonction de la porosité, surface des joints de grains, et vitesse de croissance des grains, rendant illusoire de trouver des mécanismes à partir des cinétiques mesurées.

2) La présence de plusieurs mécanismes simultanés, dont on ne peut pas connaître exactement la contribution respective. Cela conduit à augmenter le nombre des coefficients d'ajustement ce qui donne toujours numériquement de bons affinements. COBLE (R156) le signale pour le premier stade du frittage.

Il faut souligner par ailleurs que malgré des formes semblables de nombreuses équations font intervenir des coefficients d'ajustement dont les significations physiques peuvent être très différentes, le calcul de ces valeurs ne permet pas de trancher valablement entre des mécanismes. On peut réhabiliter les formules empiriques qui au moins dissipent dès leur origine toute ambition sur la recherche de mécanisme.

Il se pourrait que dans certains cas, où le mécanisme de déformation est parfaitement connu, l'on puisse vraiment relier une équation cinétique, mais il semble que l'effort inverse soit impossible.

5612-Calcul de la viscosité.

La viscosité calculée à partir de ces modèles permet de bien comparer l'aptitude au frittage de tel ou tel produit, les cinq viscosités trouvées se rangent dans le même ordre. Il est donc légitime de comparer, pour tous les produits, la viscosité du modèle le plus simple MURRAY. Cette légitimité provient du fait que nous opérons dans une gamme de pression assez étroite, il n'en serait pas de même si l'on voulait prévoir des comportements pour des pressions beaucoup plus fortes.

La viscosité, notion rhéologique, ne laisse pas trancher sur la nature véritable des mécanismes de transport de la matière (R128), elle est à prendre comme un critère de frittabilité.

Il est intéressant de comparer les valeurs de viscosité et de voir une certaine incohérence. Si une amélioration des différentes mesures s'impose (pression et densité théorique), les caractéristiques de poudres peuvent aussi être à l'origine de cette non reproductibilité, nous n'avons pas pu les préparer en grandes quantités. Dans le cas du sous oxyde de bore la présence de bore élémentaire peut faire considérablement baisser la valeur de la viscosité et expliquer certaines différences d'un lot de poudre à l'autre.

Les figures 3m et n montrent les courbes d'écart pour le modèle de MURRAY avec deux hypothèses de densité théorique. La première densité 2,49 est celle qui a été mesurée après la compression en broyant l'échantillon, la seconde 2,512 donne un meilleur affinement sur tout l'intervalle de temps. On peut remarquer qu'une modification de moins de 2% de la densité théorique peut changer considérablement la validité de tel ou tel modèle. Le calcul d'erreur (§333) nous a montré que l'imprécision est grande sur les derniers pour cents de porosité. Les valeurs de viscosité pour les deux hypothèses diffèrent tout de même assez peu.

562-Recherche du coefficient n.

Compte tenu des approches théoriques on peut adopter différentes représentations graphiques qui permettent de mettre en évidence des phénomènes, choisir les régimes stationnaires etc...

Ne pouvant pas fixer de façon reproductible la pression nous n'avons pas obtenu des résultats très reproductibles. Néanmoins nous avons représenté le comportement du sous-oxyde de bore (CB52 CB54 CB55 CB56 voir tableau 4C) comprimé à différentes pressions pour différentes porosités (figure 5e). Du fait de la programmation adoptée les paliers de pression ne se recouvrent pas en porosité ce qui restreint les possibilités de comparaison.

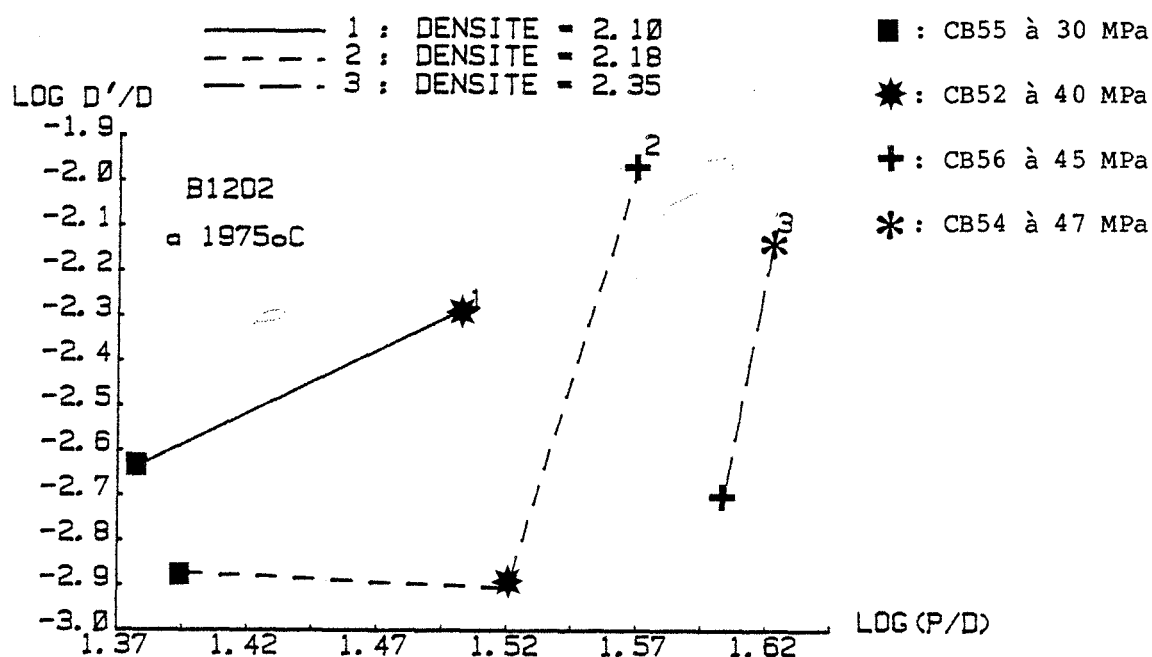


Figure 5f : Corrélation entre le $\log_{10}(dD/dt)/D$ et $\log_{10}P/D$ pour la préparation réactive du sous oxyde à 1975°C à différents degrés d'avancement (porosité 19, 16 et 9,5%)

On remarque tout de même une accélération de la densification vers les fortes pressions. La pente (donc le coefficient n) nous semble trop élevée, voisine de 20 au dessus de 40MPa, nous pensons que le fluage secondaire des poinçons en graphite n'a pas été correctement pris en compte dans cet intervalle de pression où il est important.

57-Conclusion.

571-La modélisation.

L'ajustement d'une équation théorique permet de diminuer le nombre d'essais à opérer mais pas de tirer seul des conclusions sur le mécanisme mis en jeu. Il apparaît que sur la seule considération de la cinétique, les différences entre les modèles sont souvent plus faibles que les erreurs de mesure.

Mais il serait illusoire de pousser trop loin la recherche de précision sur la mesure, en effet les variations provenant des caractéristiques des poudres jouent rapidement un rôle prépondérant, comme cela a été signalé pour le frittage naturel par EXNER (R219).

De plus l'impossibilité de se situer dans une plage suffisamment large de contrainte rend illusoire de tirer une conclusion définitive sur un produit sur la seule base d'une étude cinétique vérifiant un modèle théorique fondé sur un mécanisme de frittage.

Pour trancher entre l'un ou l'autre modèle il faut donc ajouter d'autres considérations, d'autres types d'informations :

- * études métallographiques des phases obtenues,
- * étude approfondie des poudres de départ, qui permettraient de préciser le grossissement des grains, le type et l'emplacement de la porosité,
- * l'éventuelle texturation qui mettrait en évidence un mécanisme plastique (R374) ..).
- * une étude des propriétés mécaniques à chaud qui devrait permettre de mieux préciser le mode de déformation, mais cela n'est malheureusement pas possible pour le sous oxyde.

L'outil de suivi du frittage sous charge que nous avons mis au point répond aux objectifs que nous nous sommes donnés. L'utilisation de l'approche graphique permet de tirer des informations sur des produits nouveaux, de cerner certains problèmes chimiques, comme la pureté, sans avoir besoin de faire d'hypothèses sur les mécanismes mis en jeu.

On rejoint ainsi l'approche de RABENAU ROEDER et SCHOLZ (R119) pour les premières secondes du frittage et l'influence de la température. L'utilisation effective de la montée en température nous rapproche d'autre part des conditions réelles de frittage qui sont, dans la plupart des cas, non isothermes. Les approches traditionnelles en palier de pression et de température, la pression nominale étant seulement établie au palier de température, sont en effet bien éloignées des conditions industrielles du frittage sous charge et ne permettent pas souvent d'en améliorer la connaissance.

572-Amélioration des procédures expérimentales.

Une amélioration de la précision des mesures est nécessaire que ce soit:

- * la précision du déplacement qui devrait améliorer la finesse des renseignements donnés par les courbes dérivées permettant une véritable interprétation,
- * la pression qui permettrait de mieux cerner les mécanismes du frittage en palier.

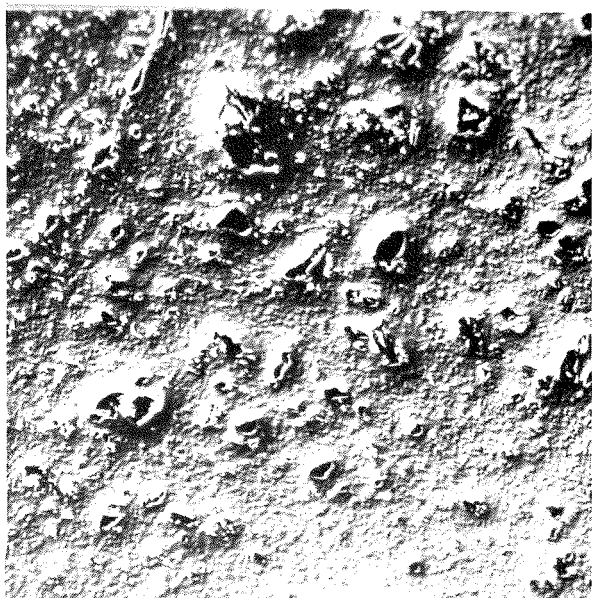
Le pilotage et l'acquisition informatisée de données de la presse à chaud, devrait permettre d'améliorer considérablement cette précision, tout en ouvrant d'autres possibilités :

- * commander des trempes chimiques à partir des variations de la vitesse de densification, pour caractériser des phases transitoires,
- * généraliser les expériences en régime non stationnaire c'est à dire hors du palier pression température, comme par exemple :
- * asservir la programmation de température à une vitesse de densification constante...

Ces améliorations seront apportées à notre presse à chaud, mais on peut dès à présent considérer qu'il s'agit d'une voie prometteuse dans la connaissance de la compression à chaud de nouvelles phases céramiques où le contrôle lors de la fabrication permet une meilleure maîtrise des propriétés ultérieures d'usage. Nous avons aussi pu montrer comment les nouvelles techniques informatiques peuvent modifier considérablement les approches expérimentales et même théoriques.

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU BORE ET DES BORURES



50 μ m

Figure 6a : bore amorphe (CB27) .

6-Propriétés physiques du bore et des borures.

Nous avons vu le problème posé par la pureté du bore et l'intérêt des renseignements tirés des courbes de densification qui mettent, par exemple, en évidence la présence d'impuretés.

Le bore élémentaire est difficile à analyser et à préparer, la connaissance et l'interprétation de ses propriétés physiques sont de ce fait limitées. De petites quantités d'impuretés peuvent affecter de façon importante les propriétés physiques comme les propriétés mécaniques (R25) et électriques (R74) (R209). La caractérisation chimique insuffisante explique la forte dispersion des données de la littérature, réduisant la portée de certaines études théoriques et empêchant toute comparaison.

Nous avons donc choisi des échantillons de bore de différentes origines, pour lesquels nous avons conduit une analyse exhaustive des impuretés par des techniques recoupées entre elles (§142), principalement la spectrographie de masse à étincelles en tenant compte des coefficients de sensibilité. Nous avons étudié, pour les échantillons ainsi caractérisés, la microdureté et la résistivité électrique à la température ambiante en fonction de la teneur en impuretés.

Malheureusement, pour des raisons matérielles, ces données analytiques n'ont été disponibles que pour les échantillons de bore préparés par fusion ou déposés en phase vapeur (CVD), mais pas pour les échantillons comprimés à chaud. Cela n'a pas permis, malheureusement, de compléter l'étude et de lever certaines ambiguïtés.

61-Métallographies.

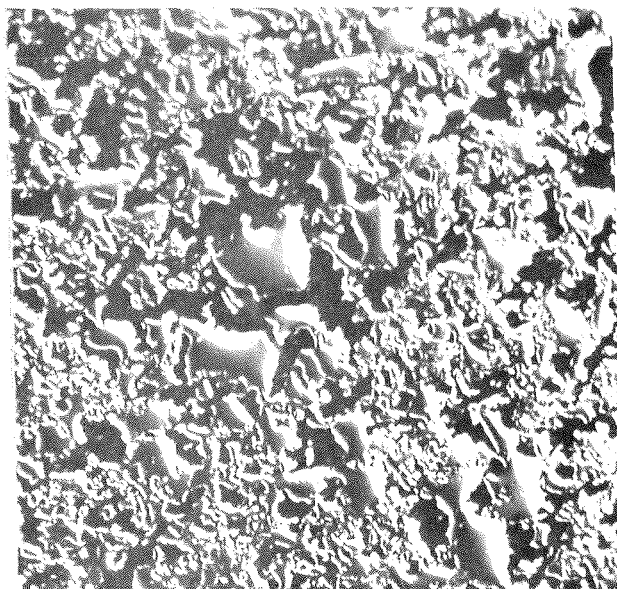
Le bore et le sous oxyde de bore posent des problèmes de polissage. Leur grande dureté allonge considérablement le temps de polissage et leur grande fragilité empêche de polir à forte charge, car les grains se déchaussent, il est alors difficile de faire la différence entre la porosité et les grains arrachés.

Nous avons opéré avec des disques métalliques dans lesquels sont noyés des grains de diamant, les granulométries successives sont 30, 15 et 6 μ m. Le fini est obtenu avec des papiers abrasifs 400 et 1000, ceux ci s'usent rapidement mais donnent un bon aspect. Les figures 6a à 6f sont obtenues à partir d'échantillons polis dans des conditions rigoureusement identiques.

611-Le bore rhomboédrique bêta.

L'étude métallographique des échantillons préparés par dépôt en phase vapeur ou fusion est développée au § 6323. Pour les échantillons frittés, il est difficile de révéler les joints de grain, nous avons utilisé un mélange KOH-K₃ Fe(CN₆), qui donne une attaque légèrement anisotrope.

La métallographie de l'échantillon CB27 obtenu par compression à chaud de bore amorphe (figure 6a), vérifie bien que la porosité de départ est bimodale (des gros pores séparant des amas qui contiennent eux même des petits pores). Les particules individuelles de bore amorphe se frittent dans les



50 μm

Figure 6b : Bore bêta comprimé à chaud (CB41)

amas, dans lesquels subsiste une porosité intragranulaire de faible taille (de l'ordre de la taille des grains individuels de bore amorphe). Par contre la porosité entre les amas, restant intergranulaire, est de taille plus importante. Certains des pores apparaissant sur la figure sont en fait des grains arrachés, comme le prouve leur forme anguleuse, les pores ont en effet toujours tendance à se sphéroïdiser.

Le bore bêta comprimé à chaud est encore plus difficile à polir, si le polissage est violent de nombreux grains sont arrachés, si il est trop lent les grains se présentent de façon arrondie bien que le fini de polissage sur papier conduise moins à ce phénomène que la pâte diamantée sur feutre. La figure 6b nous montre bien les grains avec une faible porosité intragranulaire.

612-Le sous oxyde de bore.

Pour le sous oxyde le meilleur mélange d'attaque est l'acide nitrique bouillant, en effet le sous oxyde est complètement soluble dans cet acide (R82) alors qu'il résiste aux acides fluorhydrique et chlorhydrique. Mais cette attaque n'apporte rien au simple polissage.

6121-Le mélange réactif.

Dans les mélanges biphasés bore/sous-oxyde de bore, le bore apparaît de façon plus claire que le sous oxyde sur les échantillons simplement polis sans qu'une attaque chimique soit nécessaire. Il semble que le phénomène d'arrachement des grains soit plus important pour le bore que pour le sous oxyde. Le cas de l'échantillon CB40 (figure 6c1) montre bien que cet arrachement a lieu dans les zones plus claires identifiées comme du bore bêta. Par contre le sous oxyde

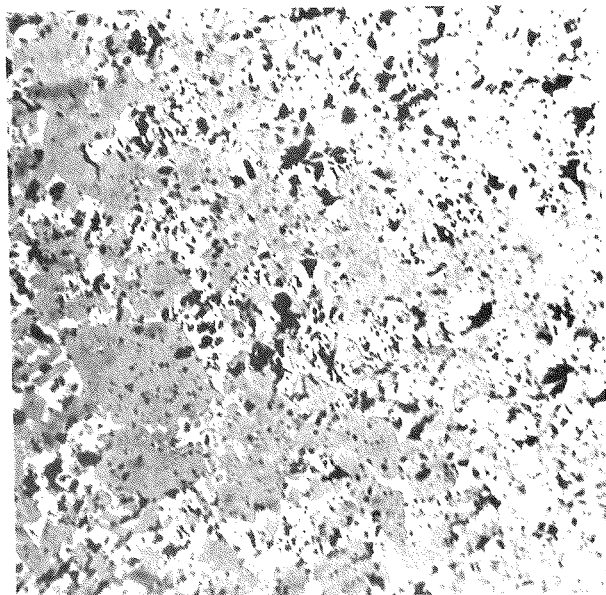


Fig. 6c1

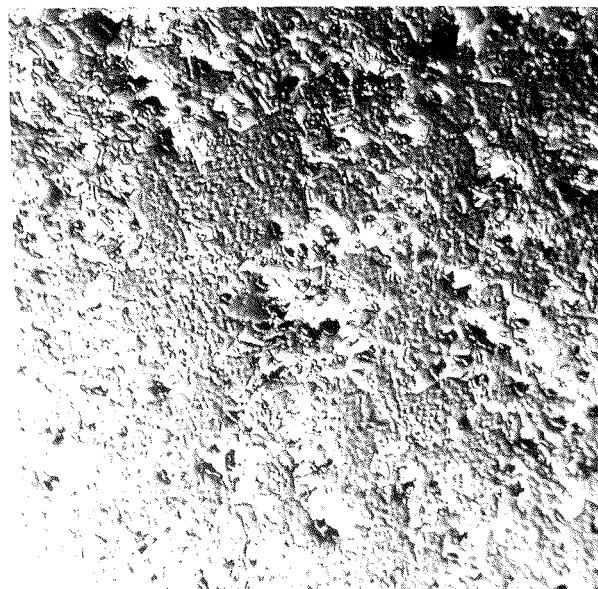


Fig. 6c2

Figures 6c : Échantillon biphasé $B_{12}O_2/BB$, CB40, préparé par compression à chaud réactive, clichés pris en lumière naturelle (6c1) et polarisée (6c2).

de bore s'use de façon anisotrope, irrégulière donnant une surface non plane, pommelée pour chacun des microcristallites, bien mis en évidence en lumière polarisée (figure 6c2). Les inclusions de bore ont une taille bien plus importante que ces derniers, due à une recristallisation du bore à haute température.



Fig. 6d1

50μm

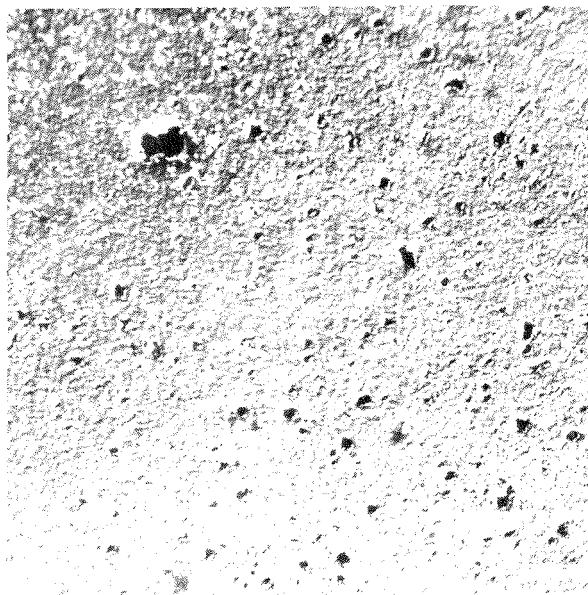


Fig. 6d2

Figures 6d : Échantillon monophasé $B_{12}O_2$, CB32, préparé par compression à chaud réactive, clichés pris en lumière naturelle (6d1) et polarisée (6d2).

L'échantillon CB32 (figure 6d) est monophasé on ne voit plus ces inclusions plus claires, l'effet pommelée est toujours visible, et l'on remarque là aussi une porosité bimodale due aux amas de bore séparant l'anhydride dans le mélange de départ.

6122-La poudre de $B_{12}O_2$ comprimée à chaud.

Le sous oxyde en poudre comprimé à chaud se fritte mieux mais les métallographies révèlent des inclusions de tailles plus importantes que celles des grains caractérisés comme au dessus par l'aspect pommelée révélé en lumière polarisée (Figure 6e). Le même échantillon a été pris au microscope à balayage (Figure 6f), nous avons essayé de nous fixer sur ces précipitations de 10μm environ, dont la taille dépasse celle des cristallites de sous oxyde plus voisines du micron. Nous n'avons pas pu déceler à la microsonde la présence de zinc, bien que la poudre ait été préalablement synthétisée à partir d'oxyde de zinc. Par contre les images



50μm

Figures 6e : Échantillon de $B_{12}O_2$, CB50, poudre comprimée à chaud, clichés pris en lumière polarisée

X, raies $K\alpha_1$, mettent clairement en évidence la présence de magnésium, de manganèse et de calcium dans ces précipitations, impuretés présentes dans le bore amorphe au départ de la synthèse.

auteurs	préparation	a_h (Å)	c_h (Å)	v_h (Å ³)	phase	impureté
HOARD 1960 (R72)	fusion	10,944	23,811	2469,8	β B	0,6 m%
	fusion	10,944	23,811	2469,8	β B	0,6 m%
ANDERSSON 1970 (R73)	poudre	10,9666	23,8514	2484,2	CrB_{41}	10,5 m%
	monocristal	10,9637	23,8477	2462,5	CrB_{41}	
	poudre	10,9528	23,8330	2476,1	CrB_{100}	4,6 m%
	poudre fusion arc	10,9253	23,8103	2461,3	β B	
	poudre non fondue	10,9265	23,8164	2461,9	β B	
HOLCOMBE 1973 (R74)	fusion	(d=2,326)	23,71	2452		0,23 m%
	dans BN	(d=2,35)	23,8103	2461		
ANDERSSON 1974 (R365)	poudre	10,9723	23,8894	2490,8	CuB_{28}	17,3 m%
	poudre	10,9907	23,9964	2510,3	MnB_{23}	18,1 m%
HIGASHI 1976 (R422)	monocristal	10,985	23,925	2500,2	$CuB_{23,11}$	20,3 m%
CALLMER 1975 (R423)	monocristal	10,9514	23,861	2478,3	FeB_{49}	9,5 m%
	poudre	10,9632	23,867	2484,3	FeB_{49}	
LUNDSTRÖM 1976 (R75)	fusion par arc	10,9605	23,8793	2484,4	$CuB_{42,18}$	12,2 m%
		10,9438	23,8628	2475,1	$CuB_{86,69}$	6,3 m%
		10,9377	23,8427	2470,2	$CuB_{107,6}$	5,2 m%
		10,9322	23,8292	2466,4	$CuB_{442,9}$	1,3 m%
		10,9302	23,8166	2464,1	β B	
LUNDSTRÖM 1981 (R353)	monocristal	10,9588	23,8622	2481,8	GeB_{90}	6,9 m%

Tableau 6A : Paramètres de la maille du bore β et pureté, données bibliographiques (m% masse pour cent).

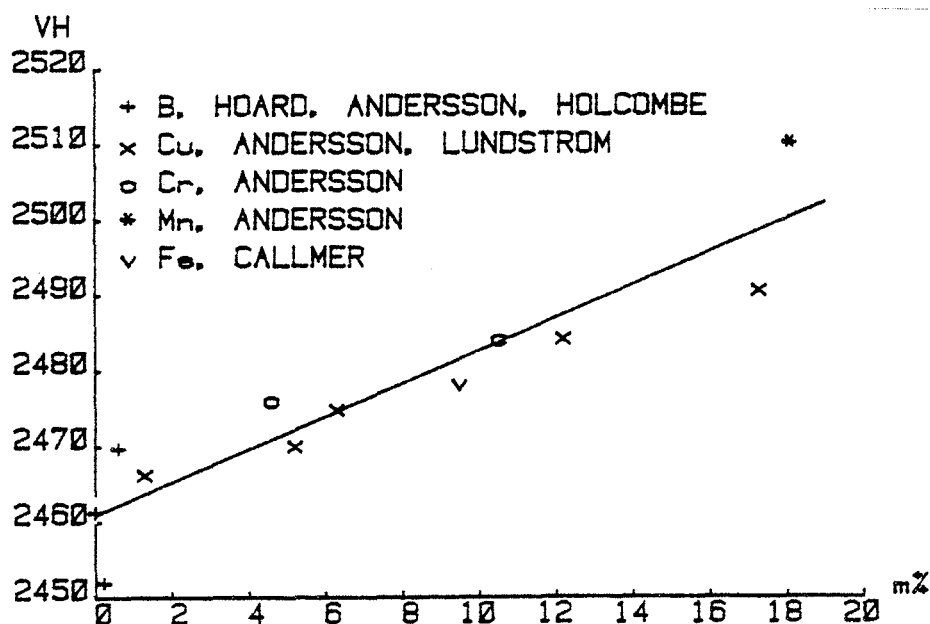


Figure 6g : Corrélation entre les impuretés présentes dans la phase rhomboédrique bêta et la variation du volume de maille (Å³).

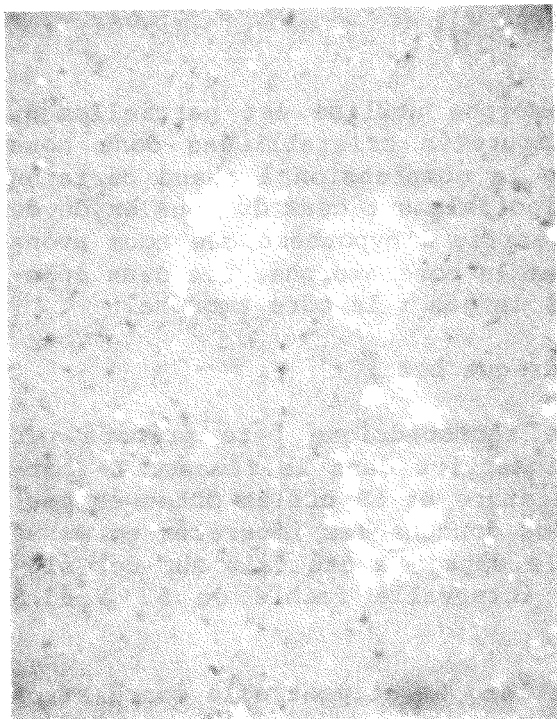


fig. 6f1 , échelle : 10 μ m

fig. 6f2 : magnésium ($K\alpha 1$)

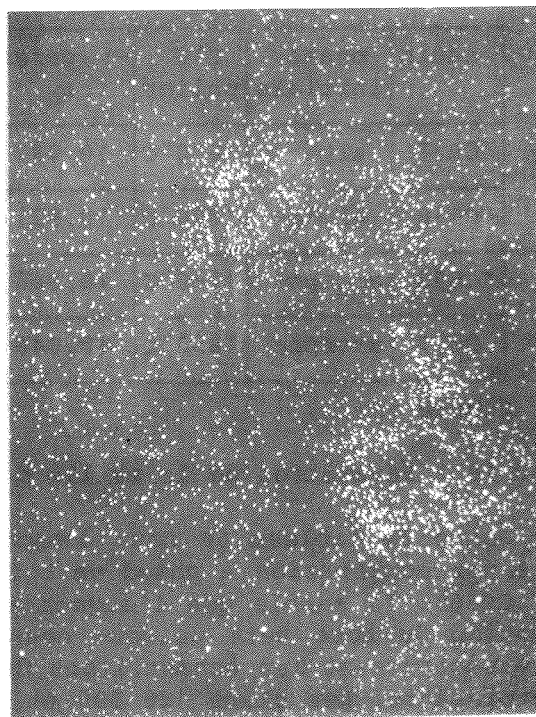
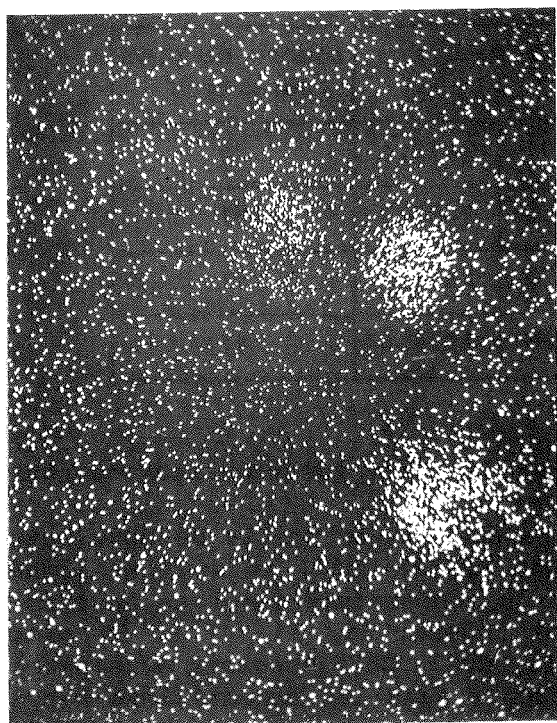


fig. 6f3 : manganèse ($K\alpha 1$)

fig. 6f4 : calcium ($K\alpha 1$)

Figure 6f : Sous oxyde en poudre , comprimé à chaud (CB50)
pris au microscope à balayage (x1800).

62-Renseignements tirés des mesures de diffraction X.

Le bore et le sous oxyde de bore sont des composés légers, qui laissent les rayons X pénétrer profondément, donnant un élargissement des pics de diffraction. Leurs réseaux sont complexes ce qui augmente le nombre des pics, qui peuvent interférer les uns sur les autres pour des échantillons biphasés ou mal cristallisés. Les figures 6h et 6i montrent les spectres de diffraction X du bore amorphe en poudre (fig 6h-b) après compression à chaud CB33 (fig 6h-c) et du sous oxyde en poudre E3 (fig 6i-c).

6211-Détermination des phases.

La figure 6h-b montre que le bore amorphe utilisé est partiellement cristallisé en bore bêta et contient des impuretés cristallisées dont nous n'avons pas pu déterminer la nature. Lors de la compression à chaud certains pics disparaissent, d'autres apparaissent, principalement ceux du sous oxyde de bore (104 à $d=2,583$) (figure 6h-c). Ce qui vérifie l'hypothèse que nous avons faite au dessus, sur la présence d'oxygène dans le bore amorphe. Les deux spectres laissent apparaître une phase à pics plus larges : le bore amorphe.

6212-Paramètres de maille du bore rhomboédrique beta.

Les paramètres de la maille du bore rhomboédrique bêta préparé par fusion dépendent des impuretés présentes en insertion dans le réseau. Le tableau 6A donne des valeurs tirées de la littérature et 6B celles obtenues pour nos différents frittés de pureté variable. Nous donnons les impuretés en masse % ce qui se justifie en partie du fait que le dopage a été fait sur des éléments dont la masse atomique varie dans un intervalle faible de 52 à 63,5 g/mole de Cr à Cu.

La figure 6g réunit les données du tableau 6A et montre la corrélation qui est assez bonne pour les teneurs supérieures au pour cent, pour le bore plus pur il y a une grande divergence de résultats avec surtout la valeur de $V_h=2452$ de HOLCOMBE (R74).

essais	phase initiale	T°C palier	paramètres de maille			nombre de pics identifiés
			a_h	c_h	v_h	
CB37	alpha	1670°C	10,931	23,901	2473,4	29
CB36	alpha	1870°C	10,931	23,856	2468,7	51
*CB33	amorphe	1780°C	10,946	23,870	2476,9	31
CB27	amorphe	1850°C	10,946	23,867	2476,6	47

* voir figure 6h.

Tableau 6B : Paramètres de la maille du bore β obtenu par frittage sous charge.

Dans le tableau 6B nous donnons les paramètres de maille de bore bêta préparé par compression à chaud de bore amorphe (CB33, CB27) et de bore alpha (CB37, CB36). Il semble que l'augmentation de la température favorise la cristallisation du bore beta puisque nous pouvons indexer 29, 31, 47 et 51 pics pour respectivement les échantillons CB37, CB33, CB27, CB36 préparés à température croissante. Les plans 128 505 et 057 présents dans les échantillons basse température (CB37, CB33) ne se retrouvent pas dans les autres clichés (CB36, CB27). Les paramètres du tableau 6B ont été calculés pour 16 pics communs aux 4 clichés de diffraction X, conduisant à un bon affinement.

Les paramètres du bore bêta, préparé à partir du bore amorphe, très impur, ne semblent pas évoluer avec la température alors qu'à partir du bore alpha le volume de la maille passe de 2473,4 à 2468,7, mais pour un intervalle de température balayé plus large. Cela pourrait s'expliquer par le départ dans le bore alpha, d'impuretés volatiles, rappelons que celui ci est surtout contaminé en brome et en oxygène. Après compression l'échantillon CB37 ne contient pas de brome décelable en fluorescence X, mais seulement des traces de calcium, alors que la même technique d'analyse donne pour du bore amorphe comprimé à 1700°C (CB17) des quantités sensibles de calcium, de magnésium et de manganèse.

622-Le spectre de diffraction X du sous oxyde de bore.

Nous avons utilisé soit des échantillons en poudre de sous oxyde (voir tableau 2J), soit des échantillons comprimés à chaud (voir tableau 4C).

6221-Présence d'une phase amorphe.

Le spectre du sous oxyde fait apparaître l'existence d'une phase amorphe, sous forme de pics larges qui peuvent être rapprochés de ceux mis en évidence sur le bore amorphe (figure 6h spectres b&c), et par d'autres auteurs, lors de l'amorphisation du bore bêta lors du broyage (R250). Tous les pics semblent déplacés, par rapport à la littérature mais le tableau 6D montre la stabilité des angles de diffraction de cette phase amorphe pour différentes poudres et comprimés à chaud de sous oxyde. Les valeurs semblent plus régulières dans le cas des comprimés à chaud, pour lesquels les clichés de diffraction X sont meilleurs.

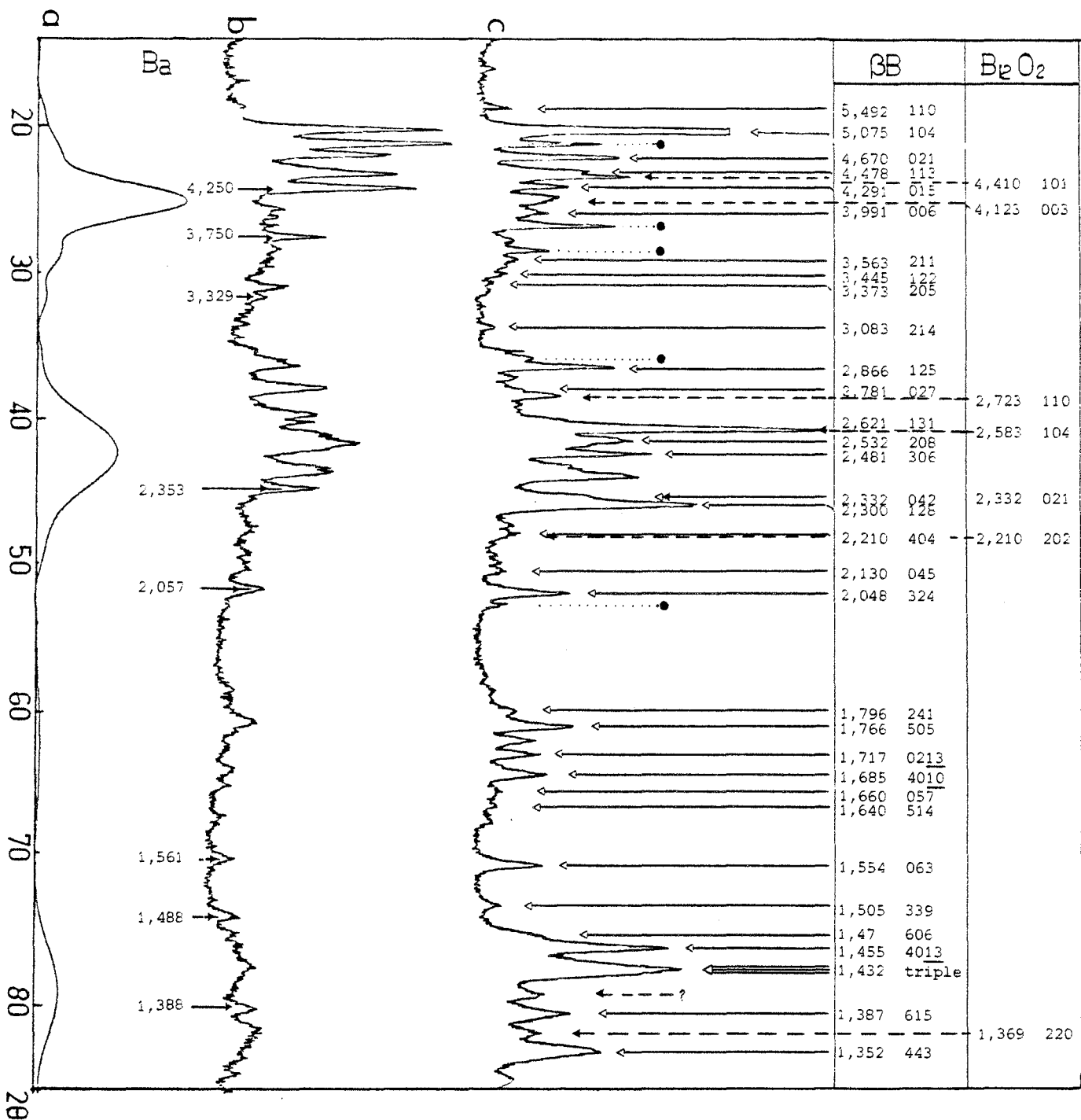
En effet pour les poudres, noyées dans du collodion, le support interfère sur la mesure, et une certaine orientation des grains conduit à une texture. Mais cela ne semble pas perturber les valeurs d'intensité des pics (tableau 6C). L'échantillon en poudre E4 contient du bore résiduel (amorphe et β) du fait de la faible température de préparation (1200°C), ce qui affecte la place et l'intensité du premier halo. Pour les autres produits ces pics larges se retrouvent pour des valeurs très voisines (tableaux 6D1 6D3), indexés en système hexagonal (tableau 6D2) cette phase amorphe a des paramètres moyens : $a_h=4,85$ $c_h=12,35$. Les valeurs d'intensité des pics, et des paramètres de cette phase amorphe n'ont pas pu être corrélées aux teneurs. Le résidu de thermogravimétrie, noté (E5 déc.), donne de façon inattendue, des résultats voisins de ceux du produit de départ (E5) tant pour les paramètres de maille du sous oxyde, que pour la présence de la phase amorphe.

Pour les comprimés à chaud cette phase amorphe a des paramètres plus constants, elle est plus intense à haute qu'à basse température, plus intense pour le mélange réactif contenant du bore alpha que du bore amorphe (tableau 6D3).

6222-Paramètres de maille du sous oxyde de bore.

Le bore β résiduel a été décelé par RIZZO (R30) dans le sous oxyde par diffraction X à partir de 3%, mais PETRAK ne l'observe pas (R35). Il a été mis en évidence dans certains échantillons comprimés à chaud. Le tableau 6C donne les paramètres de maille de la phase sous oxyde. Les variations observées par BILLS (R31) n'ont pu être mises en évidence, nos résultats semblent manquer de la précision nécessaire à infirmer ces variations.

Aucune conclusion ne peut donc malheureusement être tirée des divers renseignements. Les variations des paramètres semblent être erratiques et incohérentes avec les teneurs analysées. En considérant son absorption infrarouge et ses paramètres de maille, et en accord avec la littérature, il nous semble que le contenu stoechiométrique de la phase $B_{12}O_2$ varie peu. Mais c'est en contradiction avec nos dosages chimiques. Nous pensions pouvoir expliquer les écarts stoechiométriques de part et d'autre de cette teneur, par l'existence de bore amorphe et d'un sous oxyde amorphe. Ce dernier apparaissant comme le bore amorphe, sous forme d'un empilement désordonné de B_{12} reliés quant à lui par des atomes d'oxygène plus nombreux que le rapport atomique de 2 à 12. Ce genre de phase donnant des pics de diffraction larges. Mais nos résultats ne permettent ni de confirmer ni d'infirmer cette hypothèse.



• 4,871
3,868
3,642
2,914
2,017

Figure 6h : Comparaison de clichés de diffraction X de
(b) bore amorphe en poudre, (c) bore bêta comprimé à chaud (CB33)
et de (a) la ligne de base de E3 (cf. figure suivante 6i)

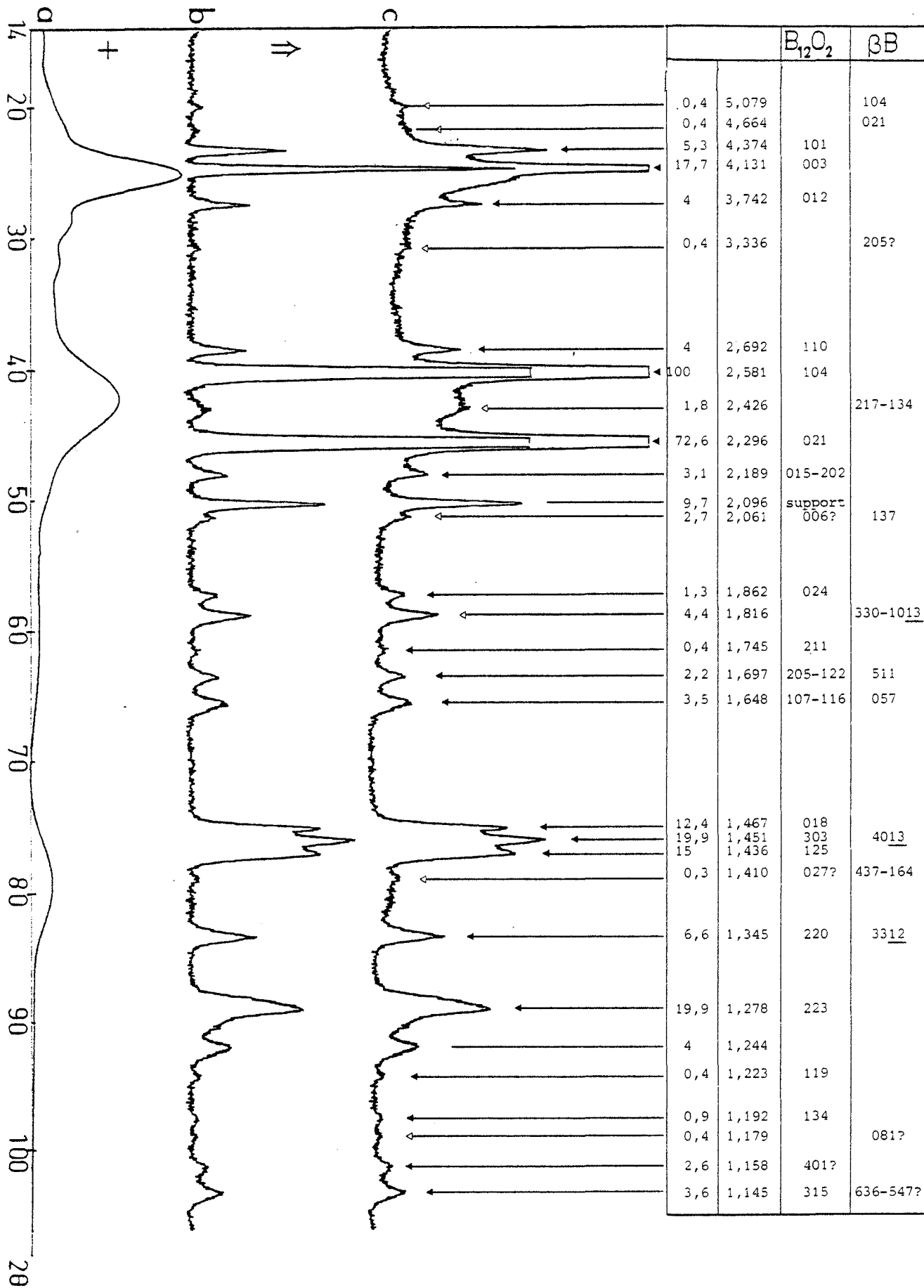


Figure 6i : Décomposition du cliché de diffraction X du
 (c) sous oxyde en poudre E3, avec la contribution
 (a) de la phase "amorphe" et (b) de la phase $B_{12}O_2$.

			E6	E4	E7	E5	E2	E3	E5 déc.
indices de plans (hexagonaux) intensité relative des raies	1 0 1		6,3	5,5	5,5	6,1	5,6	5	5,8
	0 0 3		17	9	19,5	18	17,5	17,5	23,5
	0 1 2		4,3	2	4	4	4	4	3,1
	1 1 0		5	2	2	3	3	4	1,2
	1 0 4		100	100	100	100	100	100	100
	0 2 1		75	71	69,5	78	77	73	68
	2 0 2		0,4	3	3	1,1	2	3	-
	2 1 1		-	1,5	0,2	-	-	-	-
	2 0 5		3	3	2,3	1,7	3	2	1,2
	0 1 8		11,5	9,5	9	14,5	12	12,5	8,8
	3 0 3		17,5	31	21,5	19	22,5	20	15,3
	1 2 5		16,5	21,5	15	15	18	15	9,7
	2 2 0		9	12,5	7,5	8	8	6,5	6,1
	2 2 3		17,5	22,5	18,5	20,5	19,5	20	n.d.
phase B ₁₂ O ₂ (calcul sur les 8 plans de BILLS (R31))	paramètres hexagonaux	a _h c _h	* 5,369 12,314	* 5,368 12,322	5,364 12,361	5,372 12,356	5,376 12,370	5,379 12,372	5,368 12,326
	paramètres rhomb.	a _r	5,144 62,92	5,145 62,88	5,154 62,71	5,156 62,79	5,161 62,78	5,163 62,79	5,146 62,87
		V _r	102,47	102,50	102,68	102,95	103,21	103,35	102,53
phase "amorphe"	halos 1 003	**I d	86 4,084	268 4,259	79 4,043	86 4,046	79. 4,122	73 4,084	102 4,090
	halos 2 104,021	I d	52 2,437	115 2,396	59 2,419	77 2,450	61 2,436	71 2,465	83 2,363
	halos 3 024	I d	3 1,716	16 1,711	4 1,737	9 1,774	11 1,764	4 1,736	0
	halos 4 300	I d	24 1,407	56 1,388	20 1,390	28 1,407	21 1,402	21 1,405	9 1,436
		a _r c _h	4,869 12,927	4,807 11,979	4,824 12,169	4,889 12,431	4,869 12,379	4,868 12,205	4,972 12,518
autres caract.	température		1500°C	1200°C	1400°C	1400°C	1470°C	1350°C	
	teneur		B _{5,4} O	B ₁₀ O	B _{6,6} O	B _{5,8} O	B _{4,5} O	B _{5,4} O	

* manque un des 8 pics de BILLS.

** en prenant la raie 1 0 4 (I=100) comme référence d'intensité.

E5 déc. poudre E5 décomposée en thermogravimétrie (cf. §562)

Tableau 6C : Caractéristiques des poudres B₁₂O₂
préparées par la méthode de HOLCOMBE
classées à volume de maille croissant.

Tableau 6D : Résultats de déconvolution, phase amorphe.

1) poudre obtenue par réduction de ZnO par le bore.

	préparation	compos.	1 0 4 d	1 2 1 d	I _{rel}	1 ^{er} halos d	I _{rel.}	2 ^{eme} halos d	I _{rel.}	2 ^{eme} /1 ^{er}
E2	5h à 1470°C	B _{4,5} O	2,591	2,301	77 %	4,122	79	2,436	61	0,77
E3	5h à 1350°C	B _{5,4} O	2,594	2,305	72,5%	4,084	73	2,465	71	0,97
E4	9h à 1200°C	B ₁₀ O	2,568	2,286	71 %	4,259	268	2,396	115	0,43
E5	6h à 1400°C	B _{5,8} O	2,592	2,303	78,3%	4,046	86	2,450	77	0,90
E6	4h à 1500°C	B _{5,4} O	2,569	2,286	75 %	4,084	86	2,437	52	0,60
E7	6h à 1400°C	B _{6,6} O	2,569	2,285	69,5%	4,043	79	2,419	59	0,75

2) Phase amorphe : comparaison des pics observés et calculés.

H K L	D	E6	E4	E7	E5	E2	E3	E5P
0 0 3	observé	4,084	4,259	4,043	4,046	4,122	4,084	4,090
	calculé	3,976	3,993	4,056	4,144	4,127	4,068	3,839
1 0 4	observé	2,437	2,396	2,419	2,450	2,436	2,465	2,363
	calculé	2,435	2,431	2,459	2,505	2,495	2,472	2,394
0 2 1	calculé	2,076	2,051	2,059	2,087	2,079	2,077	2,116
0 2 4	observé	1,716	1,711	1,737	1,774	1,764	1,736	
	calculé	1,722	1,709	1,722	1,750	1,742	1,734	1,724
3 0 0	observé	1,407	1,388	1,390	1,407	1,402	1,405	1,436
	calculé	1,406	1,388	1,393	1,411	1,406	1,405	1,435
Paramètres de maille	a _h	4,869	4,807	4,824	4,889	4,869	4,868	4,972
	c _h	12,927	11,979	12,169	12,431	12,379	12,205	12,518
	a _r	5,145	4,863	4,920	5,014	4,993	4,945	5,065
	α	56,483	59,243	58,707	58,361	58,365	58,976	58,792
	v _r	88,47	79,91	81,75	85,77	84,72	83,49	89,33

3) comprimés à chaud obtenus soit par réduction de B₂O₃ par le bore, soit à partir de la poudre précédente.

		T°C	1 0 4 d	1 2 1 d	I _{rel}	1 ^{er} halos d	I _{rel} *	2 ^{eme} halos d	I _{rel} *	2 ^{eme} /1 ^{er}
CB29	B ₁₂ O ₂	1960°C	2,562	2,285	88 %	4,025	47 %	2,428	60 %	1,27
CB28	B ₁₂ O ₂	1990°C	2,567	2,288	93 %	4,065	16 %	2,427	27 %	1,67
CB22	B _a +B ₂ O ₃	1960°C	2,560	2,281	81 %	4,028	69 %	2,392	84 %	1,22
CB30	B _a +B ₂ O ₃	2045°C	2,559	2,281	88 %	4,037	70 %	2,421	102 %	1,46
CB35	B _α +B ₂ O ₃	2010°C	2,562	2,292	95 %	4,028	145 %	2,426	170 %	1,17

* par rapport à la raie 1 0 4 du sous oxyde de bore.

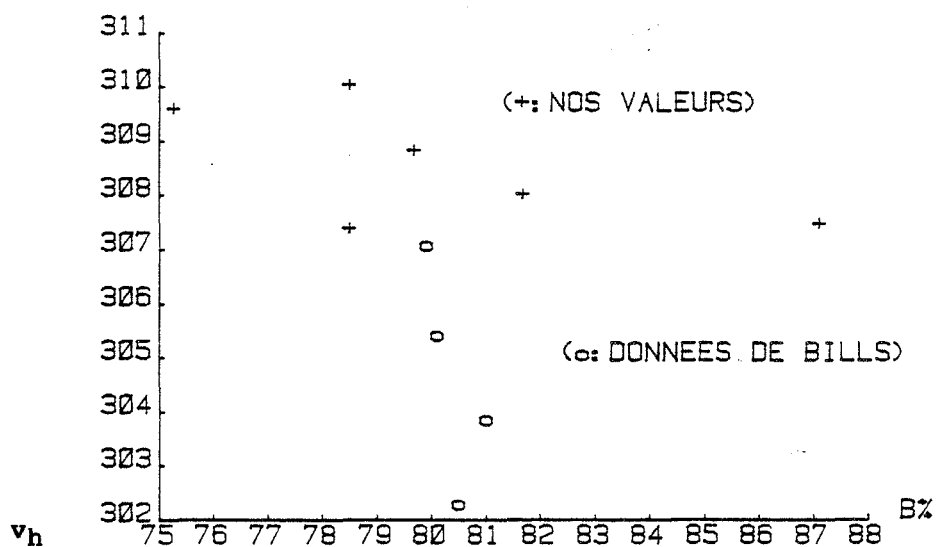
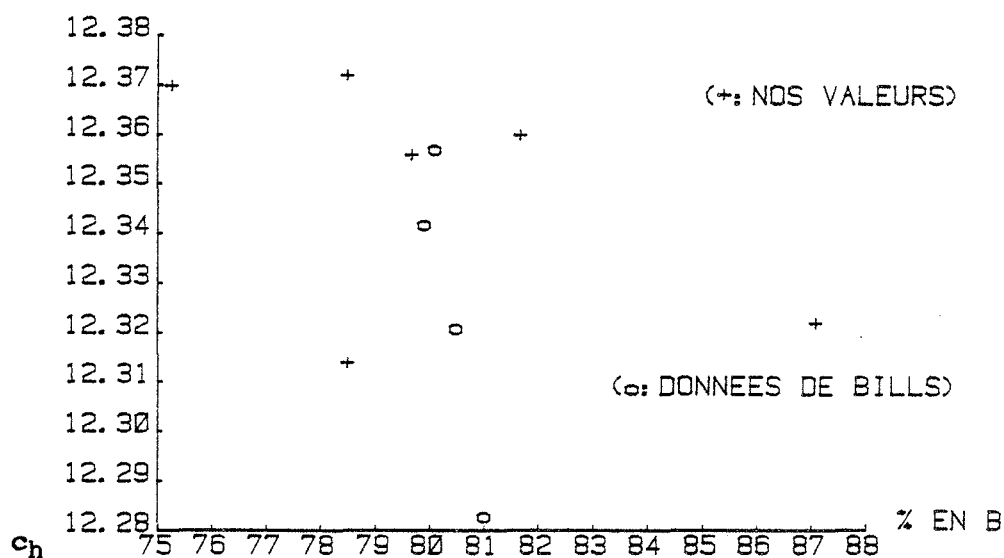
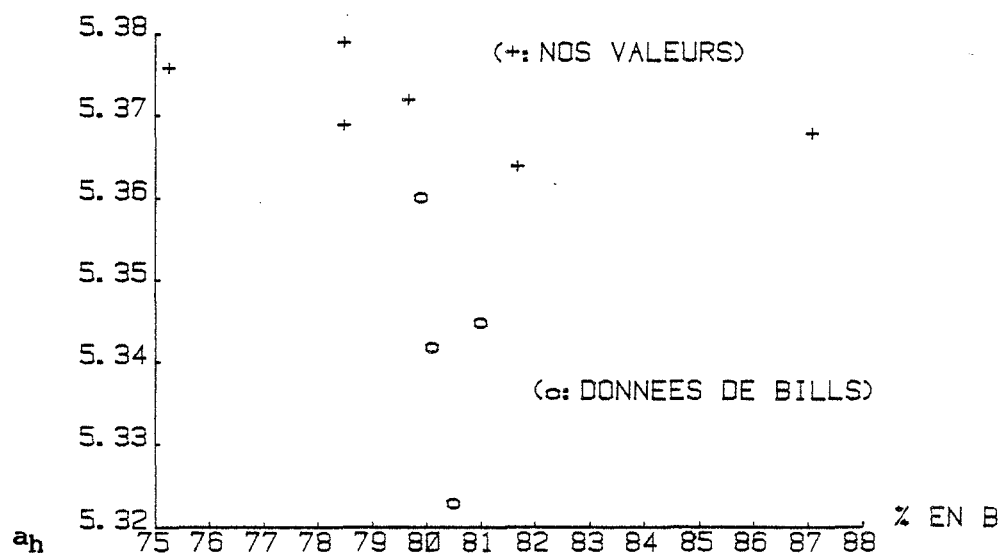


Figure 6j : Variation des paramètres de maille du sous oxyde de bore en fonction de la teneur en bore ($B_{12}O_2$: 80,2% en B).
 Comparaison de nos résultats (cf tableau 6C)
 et des données de BILLS et LEWIS (R31) recalculées.

63-Propriétés mécaniques : microdureté.

631-Introduction.

6311-Généralités

Le bore et de nombreux composés du bore sont des matériaux réfractaires d'une grande dureté (R81) comme l'indiquent les valeurs portées dans le tableau 6D. Ces caractéristiques sont notamment exploitées dans la boruration des métaux, traitement employé pour obtenir des couches superficielles résistantes à l'abrasion et à certains agents chimiques (R46) (R425). En fonction de telles applications, il est important de connaître de façon approfondie les propriétés mécaniques de ces matériaux. Or, les propriétés mécaniques des borures et du bore élémentaire en particulier, comme la microdureté sont encore assez mal connues, comme l'indique la dispersion des valeurs portées dans le tableau 6D. Certains auteurs ont étudié la dureté à chaud (R179) (R249).

Phases borures		microdureté en $\text{Kg.mm}^{-2} \approx 10^7 \text{N.m}^{-2} = 10^7 \text{Pa} = \text{daN/mm}^{-2}$			
références		Bore bêta	B _x C	autres phases	
CARLSSON	1970 (R168)	HK ₅₀ = 3420			
HOLCOMBE	1973 (R74)	HV ₅₀ = 3580 HK ₁₀₀ = 2970			
CLINE	1959 (R169)	HK ₁₀₀ = 2410	HK ₁₀₀ = 3050	B ₆ Si : HK ₁₀₀ = 1910	
RIZZO	1960 (R184)	HK ₁₀₀ = 2916		B ₆ Si : HK ₁₀₀ = 2572	B ₄ Si : HK ₁₀₀ = 2041
PETRAK	1974 (R37)	HK ₁₀₀ = 2543	HK ₁₀₀ = 3015	B ₁₂ O ₂ : HK ₁₀₀ = 3042	
BINDER	1975 (R357)	HK ₁₀₀ = 2700	HK ₁₀₀ = 2940	B ₆ Si : HK ₁₀₀ = 2300	AlB ₁₂ : HK ₁₀₀ = 2400
GIARDINI	1959 (R172)	HK ₁₀₀ = 2460	HK ₁₀₀ = 2620	AlB ₁₀ : HK ₁₀₀ = 2580	βAlB ₁₂ : HK ₁₀₀ = 2515
COTTER cité dans	(R172)		HK ₁₀₀ = 2755	AlB ₁₂ : HK ₁₀₀ = 2433	βAlB ₁₂ : HK ₁₀₀ = 2754
PERET	1964 (R414)			B ₁₂ P ₂ : HK ₁₀₀ = 3600-4200	
BOUCHACOURT	1978 (R96)	HK ₂₀₀ = 2460	HK ₁₀₀ = 3580		
TAKIGAWA	1977 (R183)			B ₁₂ P ₂ : HV ₁₅₋₅₀ = 5900	
HOYT	1960 (R366)	HV ₅₀ = 3200			
BSENKO	1974 (R167)	HV ₅₀ = 3300		ZrB ₂ : HV ₅₀ = 2940	HfB ₂ : HV ₅₀ = 3150
RIZZO	1962 (R30)		HV ₁₀₀ = 3450	B ₁₂ O ₂ : HV ₁₀₀ = 3820	TiB ₂ : HV ₁₀₀ = 3100
FORMSTECHER	1945 (R363)	HV ₁₀₀ = 5000	HV ₁₀₀ = 7000		
BAIRAMASHVILI	1979 (R249)		H ? = 3500	B ₁₂ O ₂ : H ? = 3200	B ₄ Si : H ? = 2700
RIZZO	1960 (R82)	HV ? = 2950		B ₁₂ O ₂ : HV ? = 3600	
TSAGAREISHVILI	1974 (R179)	H ? = 3100		βB (900°C) : H ? = 1700	
SAMSONOV	1964 (R102)			B ₆ Si : H ? = 3200-3500	B ₄ Si : H ? = 2000-2500

Tableau 6E : Données bibliographiques sur la dureté du bore et de borures riches en bore, HK dureté KNOOP, HV dureté VICKERS suivi de la charge utilisée.

Nous avons principalement étudié la microdureté du bore rhomboédrique β , en cherchant d'une part à améliorer les mesures et leur reproductibilité, et d'autre part à définir l'influence des principaux paramètres dont pouvait dépendre cette propriété.

Cette étude est complémentaire de celle des propriétés électriques effectuées sur les mêmes échantillons (R26) (R27) (§64), nous n'avons considéré que des échantillons de bore rhomboédrique β parfaitement caractérisés par leur mode de préparation (CVD ou fusion), leur texture cristalline et leur pureté. Ne disposant plus des ces techniques d'analyse, les échantillons préparés par compression à chaud n'ont pas pu être analysés avec la même technique. L'étude qui suit, a permis d'établir l'importance de la préparation des échantillons et de leur mise en forme sur la valeur de leur microdureté.

Jusqu'ici, la plupart des études de dureté se sont souvent limitées à la caractérisation d'échantillons biphasés de borures sur des micrographies ; ces borures ayant été préparés par différentes méthodes : dépôts en phase vapeur (CVD) (R163) (R164) (R182) ou fusion (R96) (R167) (R168). Seuls les travaux de l'équipe du professeur LUNDSTRÖM ont systématiquement utilisé la microdureté, voir tableau 6F.

référence	phase	méthode préparative	impuretés mesurées	volumehex. \AA^3	dureté $\text{kg/mm}^2 = 10^7 \text{N/m}^2$
(R167)	B β	fondu		2461	HV ₅₀ = 3330
(R168)	B β	fondu		2461	HV ₅₀ = 3420
(R168)	ScB _x	fondu		2505	HV ₅₀ = 4210
(R168)	TiB _x	fondu		2470	HV ₅₀ = 3640
(R168)	VB _x	fondu		2475	HV ₅₀ = 3610
(R168)	CrB ₄₁	fondu	10,5 m%	2484	HV ₅₀ = 4110
(R168)	MnB _x	fondu	18,1 m% *	2510	HV ₅₀ = 4210
(R168)	FeB _x	fondu		2489	HV ₅₀ = 4010
(R168)	CoB _x	fondu		2474	HV ₅₀ = 3780
(R168)	NiB _x	fondu		2481	HV ₅₀ = 3990
(R168)	CuB _x	fondu	13,8 m% **	2487	HV ₅₀ = 4180
(R167)	ZrB _x	fondu		2492	HV ₅₀ = 4120
(R167)	HfB _x	fondu		2497	HV ₅₀ = 4120
(R74)	B β	fondu	0,23 m% total	2452	HV ₅₀ = 3580
					HK ₁₀₀ = 2970

* d'après ANDERSSON 1974 (R365)

** en extrapolant les valeurs de LUNDSTRÖM 1976 (R75)

Tableau 6F : Données bibliographiques sur la dureté du bore β en fonction de la préparation, des impuretés en masse et du volume de maille,

d'après HOLCOMBE 1973 (R74), BSENKO 1974 (R167), CARLSSON 1970 (R168).

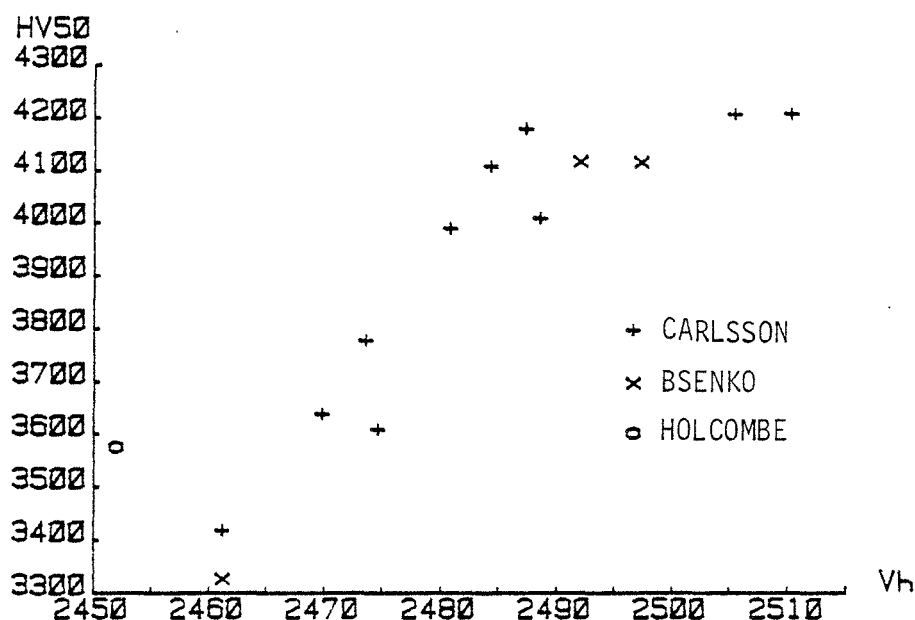


Figure 6k : Microdureté du bore bêta en fonction du volume hexagonal de la maille, d'après les données du tableau 6F.

Mise à part la valeur de HOLCOMBE qui se distingue de la série, les autres mesures opérées dans le laboratoire du professeur LUNSTRÖM montrent une corrélation importante entre le volume de la maille du bore bêta et sa dureté, c'est à dire aussi de sa pureté et de sa dureté, d'après la remarque de la figure 6g, cet effet a tendance à être moins fort vers les fortes teneurs.

Si l'on désire une simple différenciation de deux phases dont les duretés sont très différentes et si les cristallites ont une taille supérieure à quelques dizaines de μm , des mesures grossières sont suffisantes, un traitement statistique des mesures n'est même pas nécessaire. Par contre dans une phase homogène, dès que les variations de dureté portent sur des valeurs inférieures à 10 ou 20%, un traitement statistique des mesures sur un grand nombre d'indentations est nécessaire. Le mode de préparation et de mise en forme de l'échantillon revêt alors une importance d'autant plus grande que les variations recherchées sont faibles.

6312-Choix de la microdureté KNOOP.

Le principal avantage des mesures de microdureté sur les autres mesures mécaniques est la faible taille des empreintes qui permet une étude très localisée sur des échantillons de petite taille dont la mise en forme est simple. Les autres techniques demandent souvent, en effet, une élaboration d'éprouvettes, qui seraient difficiles à préparer avec un corps dur et non conducteur comme le bore β , peu susceptible d'usinage mécanique ou électrochimique.

Les deux principales mesures : KNOOP et VICKERS ne se différencient que par la forme des empreintes. Le principe commun est simple : un pénétrateur en diamant de forme pyramidale est appliqué sur l'échantillon avec une charge précise que l'on peut se fixer à l'avance. La dimension de l'empreinte est mesurée précisément à l'aide d'un microscope muni d'un oculaire micrométrique. L'indice de dureté, homogène à une pression, est proportionnel à la charge rapportée à la surface de l'empreinte.

Le pénétrateur VICKERS est une pyramide à base carrée, on mesure les deux diagonales de l'empreinte d_1 et d_2 alors que le pénétrateur KNOOP est à base losange (figure 6l) ; on ne mesure que la diagonale principale : d .

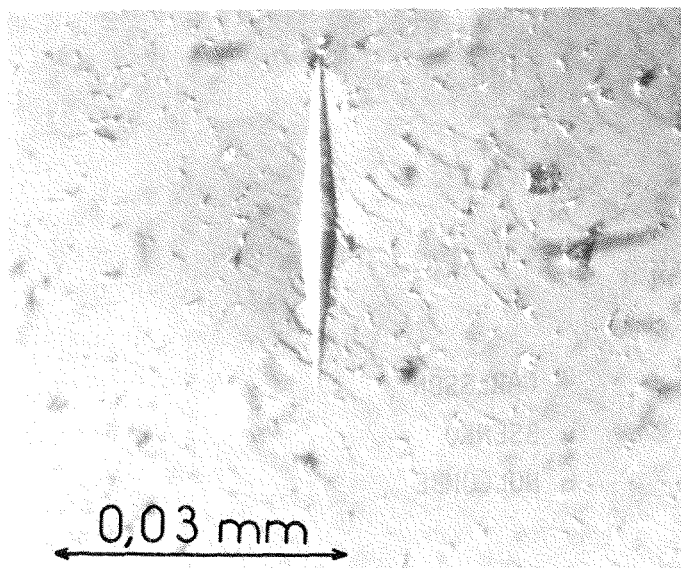


figure 61 : Empreinte de microdureté KNOOP sur un monocristal (D12).

une empreinte de $30\mu\text{m}$ qui correspond à celles observées dans notre étude sous une charge de 200 grammes, la pénétration est voisine d'un micron). Elles conduisent à une plus grande précision de lecture, l'anisotropie du champ de contraintes induit par le pénétrateur permet de déceler les anisotropies de dureté sur l'échantillon. Dans le cas particulier du bore, elle paraît moins sujette aux microfissurations que la dureté Vickers (R74). Mais il existe quelques inconvénients : la faible pénétration rend la mesure très sensible aux couches superficielles, et elle est faussée par tout défaut de planéité des échantillons, il faut rejeter par exemple toute empreinte asymétrique.

6313-Interprétation des mesures de dureté.

L'interprétation théorique de la microdureté fait appel à la notion de dislocations mobiles. A l'application du champ de contraintes par le pénétrateur, des dislocations mobiles se propagent dans une petite zone du cristal, jusqu'à se faire piéger par d'autres dislocations ou des défauts du réseau. C'est leur parcours moyen, directement lié à la densité de dislocations, et leur mobilité qui régit directement les mesures de microdureté (R166). Moins l'échantillon comporte de perturbations (écrouissage, défauts, impuretés) plus ce parcours moyen est long et donc plus l'empreinte est profonde et la dureté faible. Inversement, les zones perturbées ont des duretés élevées (R166). Cette explication simple peut être complétée par des études plus théoriques (R171) (R174) qui font en général appel à d'autres types de mesures mécaniques. La forme, la taille et le nombre de nos échantillons n'ont pas permis de telles comparaisons.

Tous les phénomènes physicochimiques de surface qui influent sur la densité ou la mobilité de ces dislocations, modifient la dureté, par exemple : le potentiel zeta, le PH (R173) et la chimisorption, de l'eau notamment (R178).

632-Origine et caractérisation des échantillons.

Nous avons étudié des échantillons d'origines diverses (tableau 6G) :

6321-Polycristaux fondus au canon à électrons.

Cette méthode de fusion permet en outre la volatilisation sélective d'un certain nombre d'impuretés : en effet on opère en général sous vide secondaire de 10^{-5} torr dans un creuset de cuivre refroidi par circulation d'eau qui apporte aucune contamination (R105) (R64) (R63) (R108). Il n'a pas été possible de contrôler la vitesse de cristallisation, à cause des forts gradients thermiques dus à cette méthode, alors que cela pourrait être un facteur important (R74).

Les valeurs de dureté sont données par les formules :

$$\text{VICKERS} \quad \text{HV} = 1854 \frac{P}{d_1 d_2} \quad (\text{E } 6.1)$$

$$\text{KNOOP} \quad \text{HK} = 14230 \frac{P}{d^2} \quad (\text{E } 6.2)$$

avec :

H en kg/mm^2

P le poids de la charge en "ponds" (= grammes forces)

d en μm ($1\text{kg/mm}^2 = 9,8 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$)

Nous avons choisi les mesures de microdureté KNOOP car leurs avantages sont nombreux. Elles donnent des empreintes trois fois plus longues que la même mesure en VICKERS. D'autre part, les empreintes pénètrent très peu dans l'échantillon (pour

Les caractéristiques exactes des échantillons sont consignées dans le tableau 6H (R25). Nous avons éliminé un échantillon sur lequel nous avons observé des précipitations de carbure de bore avec une teneur en carbone total de 0,37%.

6322-Dépôts en phase vapeur (CVD).

Certains dépôts en phase vapeur sur un substrat métallique chaud sont suffisamment compacts pour que l'on puisse mesurer leur dureté : réduction du trichlorure de bore par l'hydrogène sur un fil de tantale, ou dissociation du triiodure de bore sur fil de tungstène. Le triiodure de bore a été préparé par VIALA et utilisé directement, ou préalablement purifié par fusion de zone (R176) (R63) (R64) (R180).

échantillon	produits d'origine	mode de * préparation	temps fusion	granulo- métrie	références
BE, KL1	KOCH LIGHT	fusion CE	2 mn	100-200 μ m	(R362) (R64) (R63)
BE, KL2	KOCH LIGHT	fusion CE	10 mn	100-200 μ m	"
BE, KL3	KOCH LIGHT	fusion CE	30 mn	100-200 μ m	"
BE, KL4	KOCH LIGHT	fusion CE	60 mn	100-200 μ m	"
BE, KL5	KOCH LIGHT	fusion CE	110 mn	100-200 μ m	"
D1	BORAX	fusion CE	20 mn	40 μ m	"
D2	KOCH LIGHT	fusion CE	10 mn	350 μ m	"
D16	BBr ₃ +H ₂ (R12)	fusion CE	20 mn	300 μ m	(R175) (R64) (R24)
KL, 1	KOCH LIGHT	brut		70 μ m	"
D15 KL, 2	KOCH LIGHT	brut		200 μ m	"
D17		CVD: BCl ₃ +H ₂ sur Ta		10 μ m	(R63) (R64) (R176)
D5		CVD BI ₃ sur W		< 0,1 μ m**	(R63) (R64) (R180)
D18	BI ₃ fusion Z	CVD BI ₃ sur W		< 0,1 μ m**	"
CVD		CVD BI ₃ sur W		< 0,1 μ m**	"
D11	BORAX	fusion (Ar)		400 μ m	"
D13	BORAX	VERNEUIL (Ar)		mono.	(R208)
D12	WACKER CHEM.	brut		mono.	-
Tétragonal	B ₄₈ B ₂ N ₂				(R180)

* modes de préparation : fusion CE: fusion au canon à électrons, 10⁻⁵ torr, sous fort gradient thermique.

KOCH LIGHT brut : procédé électrochimique COOPER.

CVD : dépôt en phase vapeur .

** estimé à partir de l'élargissement des raies de diffraction X.

Tableau 6G : Méthodes de préparation des échantillons pour les mesures de dureté et de résistivité électrique.
(La plupart des fusions ont été faites par J.C.VIALA (R362)).

6323-Caractérisation des échantillons.

Ces échantillons élaborés de façon très différente ont été parfaitement caractérisés par leur pureté et leur texture cristalline (tableau 6H).

Les échantillons ont été analysés par J.C.VIALA par la spectrographie de masse à étincelles (cf § 142), avec une erreur relative de 15 à 25% suivant la teneur et l'homogénéité de la répartition de chaque impureté.

La grosseur des cristaux a été mesurée sur les plans d'indentation des échantillons après une attaque de une à deux minutes par un mélange bouillant (KOH 8%, K₃(Fe(CN)₆) 22%, H₂O 70%) (R165). Cette méthode est nécessaire pour les échantillons fondus sous fort gradient thermique qui ont une grosseur inhomogène de grains. Le calcul de la taille a été fait soit sur la base d'un modèle de grain sphérique, soit le plus souvent par comparaison avec la norme NF A04 L02 d'indice de grains mâclés. Les grains de taille inférieure à 0,1 μ m ont été estimés à partir de l'élargissement des raies du spectre de diffraction X.

6331-Anisotropie du bore.

Une certaine anisotropie dans la dureté du bore a été signalée par GIARDINI et coll. (R172) sur les faces du rhomboèdre. La faible taille des échantillons et l'impossibilité de cliver les cristaux, nous ont obligés à travailler sur des faces orientées et polies. Nous n'avons considéré que deux sortes de plans. Un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie ternaire du rhomboèdre noté $\perp (0,0,0,1)$ et un plan quelconque contenant cet axe noté en système hexagonal : $//(x,y,-x-y,0)$. Dans ces plans nous avons essayé de déceler une anisotropie de dureté en fonction de l'angle fait par l'axe principal de l'empreinte et une direction fixe du plan considéré, cette direction est arbitraire dans le premier cas, mais parallèle à l'axe ternaire dans le deuxième cas. Nous avons observé des variations faibles dans le plan $(0,0,0,1)$, et une dureté légèrement inférieure dans la direction de l'axe A_3 dans le plan $(x,y,-x-y,0)$. En règle générale, les variations sont faibles, ce qui est compatible avec la remarque sur l'isotropie des figures d'attaque (R25).

Les résultats consignés dans le tableau 6H montrent une différence de dureté assez sensible dans chacun des deux plans. Sur le même plan de mesure, les valeurs sont différentes pour les deux monocristaux, mais l'écart entre les valeurs pour chacun des plans reste semblable. On remarque l'influence notable du taux d'impuretés global pour chacun des échantillons : l'échantillon le moins pur est le plus dur.

6332-Influence de la taille des grains.

Les empreintes étant de l'ordre de $30\mu\text{m}$ pour une charge de 200g on peut distinguer trois classes d'échantillons selon la taille des grains les constituant : inférieure à $5\mu\text{m}$, supérieure à $100\mu\text{m}$ et intermédiaire.

échant.	contenu en impuretés (ppm en poids)								granulo- métrie μm	* ρ	HK kg/mm^2 (n_i)**
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Total			
BE, KL1	1300	450	100	300	300	200	1350	4000	100-200	1,9	
BE, KL2	1300	470	60	250	260	20	260	2620	100-200	2,1	
BE, KL3	410	270	50	150	120	10	100	1110	100-200	2,4	
BE, KL4	300	200	30	100	90	10	70	800	100-200	2,4	
BE, KL5	250	180	50	70	80	10	80	720	100-200	3,4	
D1	3700	1480	15	500	65	70	7770	13600	40	0,1	2542±36 (21)
D2	3700	3800	60	250	260	20	260	10300	350	0,18	2446±54 (20)
D16 BE, α 12	670	3500	5	500	160	5	260	5100	300	1,1	2391±50 (20)
KL, 1	1300	1180	140	1000	1300	30	2200	7150	70	0,5	
D15 KL, 2	1300	530	420	700	810	1040	2000	6800	200	0,8	2488±45 (23)
D17	480	1070	100	1050	650	140	590	4080	10	1,25	2691±47 (21)
D5	550	1060	10	400	90	10	80	2200	< 0,1		2558±42 (21)
D18	590	1000	5	50	50	5	10	1710	< 0,1	0,7	2448±31 (20)
CVD	200	470	10	350	110	10	50	1200	< 0,1	0,8	
D11	1700	2070	85	1000	650	100	720	6630	400		2447±31 (21)
D13 //	1700	2070	85	1000	650	100	720	6630	mono.		2625±54 (40)
⊥											2475±63 (24)
D12 //	590	710	60	1250	260	90	650	3610	mono.	9,6	2578±52 (22)
⊥										0,8	2378±38 (30)
Tétragonal											2591±37 (21)

* ρ : résistivité à 298°K en $\times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$

** n_i : nombre d'indentations

Tableau 6H : Caractérisation chimique des échantillons et mesures de dureté et de résistivité électrique.

Les échantillons à grains très fins (CVD) apparaissent plus durs que les échantillons à grains de taille importante obtenus par fusion, cela rejoint une observation de CHERMANT (R217) faite sur des échantillons de TiC_x préparés par la technique de VAN ARKEL pour lesquels la dureté est supérieure de l'ordre de 15% à celle des échantillons fondus. Les valeurs des monocristaux ne semblent pas encadrer les autres valeurs de fondus. Plusieurs raisons sont possibles : les deux plans étudiés ne sont pas obligatoirement les plans des valeurs extrêmes de dureté, et les mesures de dureté ont été faites peu de temps après le polissage contrairement aux autres échantillons et nous avons déjà signalé que le "vieillissement" abaissait la valeur de dureté.

On pourrait conclure à l'existence de deux gammes de dureté mono et polycristalline (sur les gros cristaux on a en effet la valeur moyenne de plusieurs monocristaux) si les échantillons (D15) et (D1) n'étaient pas des exceptions. Le "BORAX fondu" (D1) avec une taille de grains de 40 μm s'intègre bien dans la série des autres fondus, très loin de l'échantillon (D17) préparé par CVD avec une taille de grain de 10 μm . L'échantillon KOCH LIGHT (D15) obtenu par un procédé électrochimique avec une taille de grain de 200 μm , est hors de la série (figure 6m).

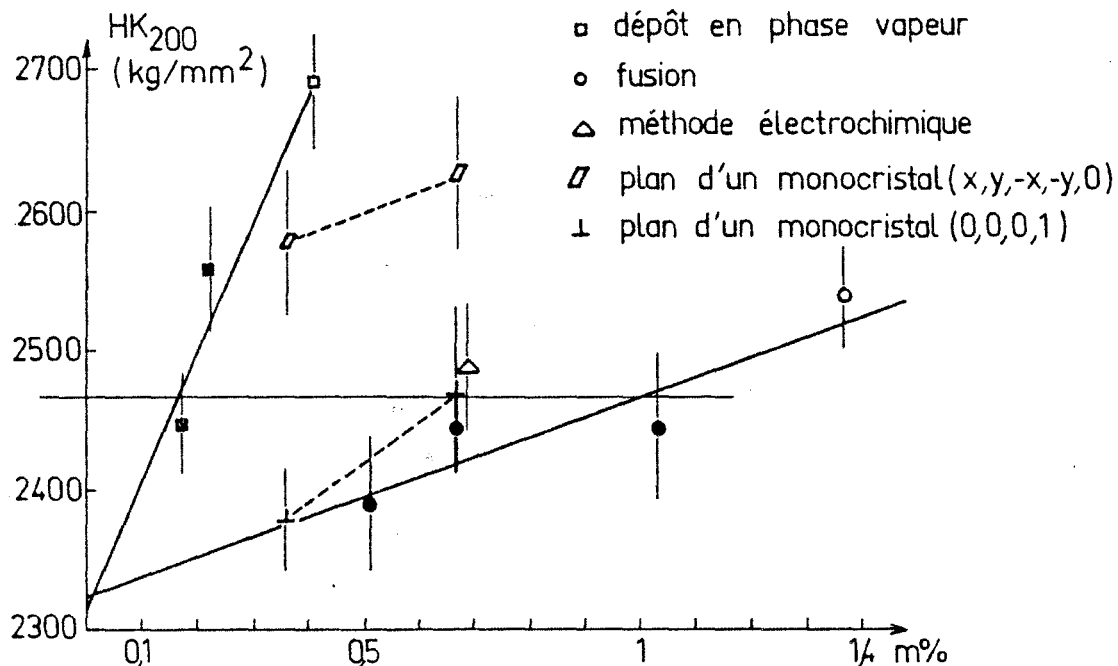


Figure 6m : Microdureté KNOOP du bore en fonction du contenu en impuretés montrant l'influence prédominante des techniques de préparation.

Bien qu'une conclusion soit difficile à tirer à partir d'un si petit nombre d'échantillons, la dureté paraît dépendre plus du mode de préparation que de la grosseur des grains. Nous vérifions par là la constatation faite lors des études d'influence de la charge, pour lesquelles l'existence des domaines monocristallins et polycristallins a pu être mise en cause.

6335-Influence de la pureté.

Les résultats publiés sont assez contradictoires. Les études citées à la figure 6k montrent que la dureté croît régulièrement avec le volume de maille c'est à dire aussi avec le taux d'impuretés pour des échantillons préparés avec la même méthode (Cf. tableau 6H). La dureté à chaud des solutions solides de Zr, Mo, et Ti dans le bore bêta est elle aussi supérieure à celle du bore pur (R92). TAVADZE (R349) par contre observe une décroissance de la dureté quand la teneur en oxygène et en azote augmente corrélativement à une diminution de la teneur en hydrogène. MALE et SALANOUBAT (R367) semblent observer que la dureté du bore diminue avec la teneur en silicium jusqu'à 3at%, mais c'est un cas particulier pour lequel le silicium entre, non seulement en insertion dans le réseau du bore bêta, mais aussi en substitution (R417).

L'influence du taux d'impuretés apparaît clairement sur la figure 6m. Pour les échantillons obtenus en phase vapeur, la dureté est élevée ; la variation de la dureté en fonction des impuretés est assez grande (six fois plus que pour des échantillons fondus). Cela peut s'expliquer par une dispersion plus régulière des impuretés au sein de l'échantillon, caractéristique d'une formation régulière de cristaux à plus basse température. Les échantillons fondus et les monocristaux ont un comportement identique mais la pureté influe moins sur les valeurs de microdureté. La dispersion plus grande des résultats autour de la droite peut provenir de l'aspect non statistique de la mesure sur des échantillons à gros grains où l'on touche 3 ou 4 grains dont on ne connaît pas l'orientation. Pour les monocristaux les duretés mesurées sur le plan (0,0,0,1) auraient une pente plus forte ; la légère anisotropie en fonction de la direction de l'empreinte dans ce plan, que nous avons décelée, expliquerait ce résultat. En effet, nous n'avons pas pu nous fixer pour les deux échantillons une direction de référence identique.

On remarque que les deux droites de la figure 6m se coupent sur l'axe 0% d'impuretés, cela laisserait supposer l'existence d'une dureté intrinsèque du bore pur quelle que soit la méthode préparative, cette dureté est de l'ordre de $HK_{200} = 2320 \text{ kg.mm}^{-2}$. Les équations de ces droites étant :

$$HK_{200}(\text{kg.mm}^{-2}) = 0,015 \lambda C + 2320 \quad (\text{E 6.3})$$

avec $\lambda = 1$ et 6,2 respectivement pour les fondus et les CVD.

634-Dureté d'autres phases.

Nous avons mesuré la microdureté du bore tétragonal ($B_{48}B_2N_2$) elle est de 2591 kg.mm^{-2} ce qui est légèrement supérieur au bore impur, contrairement à ce que signale GRABCHUK (R419) qui trouve une valeur de même ordre pour ces deux phases, mais sa valeur absolue de 3350 kg.mm^{-2} ne peut pas être comparée à la nôtre car la charge utilisée n'est pas signalée.

635-Dureté des comprimés à chaud.

La présence de porosité rend difficile la mesure des empreintes de microdureté, par ailleurs nous avons observé un arrachement très important des grains, pour le bore comprimé à chaud, principalement à partir du bore amorphe et du bore bêta (β 11), néanmoins nous avons pu faire quelques mesures. L'écart type est notablement plus élevé, que pour les échantillons précédents. Le bore comprimé à chaud est plus dur que préparé par ces autres méthodes, il est vraisemblablement moins pur, bien que la même technique d'analyse n'ait pas pu être utilisée. Le sous oxyde semble moins dur que ce que laissait prévoir la littérature.

éch.	produit de départ	phase obtenue	densité	porosité	dureté HK_{200}
CB50	poudre $B_{12}O_2$	$B_{12}O_2$		=0	2420 ± 530
CB27	B amorphe	$B\beta + B_{12}O_2$	2,325	1	2753 ± 371
CB48	poudre $B_{12}O_2$	$B_{12}O_2$	2,507	3,6	1667 ± 534

Tableau 6I : Dureté d'échantillons comprimés à chaud (en kg.mm^{-2}).

636-Conclusion.

La détermination de la microdureté KNOOP est la mesure la plus aisée parmi les propriétés mécaniques du bore. Une méthodologie très stricte (polissage, choix de la charge P ...) permet d'atteindre des résultats précis et reproductibles. Néanmoins, la préparation et la mise en forme des échantillons conditionnent les valeurs de dureté. Il aurait été utile de comparer les résultats obtenus sur ces échantillons fondus ou déposés en phase vapeur avec ceux d'autres techniques de préparation : compression à chaud par exemple.

Dans l'intervalle des charges utilisées, 15 à 2000g, on peut distinguer deux domaines : les faibles et les moyennes charges. Pour ces dernières, de 200 à 2000g, on constate l'apparition de fissurations qui augmentent la pente de la droite de MEYER dans le diagramme $\log P = f(\log d)$ quelle que soit la préparation de l'échantillon : monocristal ou polycristal à grains fins. Pour des échantillons préparés dans des conditions identiques, nous avons montré que la dureté augmentait régulièrement avec le taux en impuretés. Par contre, la taille des grains ne semble pas jouer de rôle significatif en tant que telle.

L'influence du mode d'obtention est prépondérante sur celle de la pureté ; cependant nous avons pu extrapoler une valeur unique de la dureté, indépendante du mode de préparation, pour un bore polycristallin parfaitement pur. En outre, une anisotropie de dureté a été observée sur divers plans dans des monocristaux.

Pour une étude précise on peut tirer des conclusions, mais il est illusoire de comparer les résultats publiés entre eux, la microdureté ayant une valeur plus relative qu'absolue. Il vaut mieux donner des résultats relatifs comme dans certaines publications (R169) (R37), et utiliser des échantillons étalons polis à chaque fois de la même façon que les échantillons à mesurer.

64-Propriétés électriques.

Comme toutes les propriétés physiques les propriétés électriques évoluent en fonction de la pureté et de l'élaboration des échantillons. Une étude comparative pureté conductivité et effet Seebeck a été opérée sur les mêmes échantillons que les microduretés et donc très bien caractérisées. Nous avons ainsi pu obtenir une bonne corrélation entre ces propriétés et la pureté permettant de donner à la relation trouvée une utilité générale dans l'estimation la pureté.

641-Résistivité à la température ambiante.

La grande dispersion des résultats publiés dans la littérature (R115) s'explique par la mauvaise caractérisation des échantillons. Un grand nombre d'auteurs ont publié des travaux et des synthèses sur les propriétés électriques du bore beta : BOWER (R104), WERHEIT (R209), HOLCOMBE (R74), CUEILLERON (R26).

* certains signalent la décroissance de la résistivité avec le taux d'impuretés : STARKS (R273), GREINER (R274), EUBANK (R277), HAGENLOCHER (R275), PANTELEEVA (R258) (R177), DIETZ (R276).

* d'autres n'observent pas d'effet : GAULÉ (R259), KING (R260), NEFT (R261), GEIST (R262), GOLIKOVA (R263), GULYAMOV (R264), ABDULLAEV (R265)

* GABUNIYA (R266) signale même l'effet inverse.

Les études sur du bore dopé de façon contrôlée avec :

* du carbone ou du nickel ARIFOV (R267), BEREZIN (R268), MEDCALF (R269), GOLIKOVA (R270), PANTELEEVA (R271).

* ou du tungstène GABUNIYA (R266), ARIFOV (R267), BEREZIN (R268), MEDCALF (R269), GOLIKOVA (R270), PANTELEEVA (R271), DIETZ (R272)

n'ont pas pu éclairer la question. Nous avons étudié la résistivité et la force thermoélectrique sur des échantillons parfaitement caractérisés.

Les mesures de résistivité ont été faites d'après la méthode de VAN DER PAUW (R280), sur des échantillons de 0,2 à 1 mm d'épaisseur, avec une précision meilleure que 10%. Les résultats sont donnés au tableau 6H. Sur la figure 6n nous avons porté la résistivité à la température ambiante en fonction de la teneur totale en impuretés.

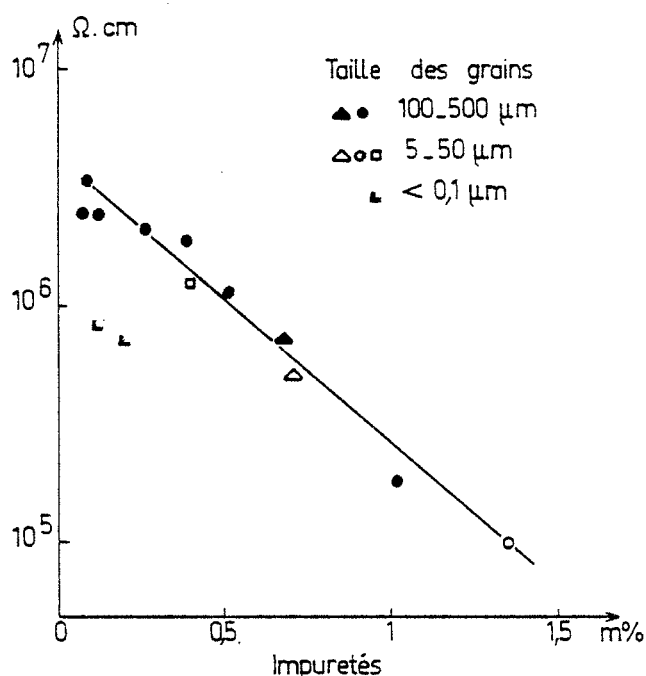


Figure 6n : Variation de la résistivité à la température ambiante d'échantillons de différentes provenances (en masse %).

Les échantillons fondus au canon à électrons diffèrent seulement par leur teneur en impuretés, ils ont la même texture polycristalline. Pour ces échantillons la résistivité évolue alors presque linéairement en fonction de la teneur en impuretés : de $30 \cdot 10^{-5}$ à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ quand la concentration totale des impuretés passe de moins de 1000 ppm à près de 15000 ppm.

6412-Influence de la taille des grains.

La taille des grains n'affecte pas la résistivité tant qu'elle est supérieure à un micron. Par contre pour une pureté donnée, la résistivité devient anormalement faible quand la taille des grains est inférieure à 0,1 μm , par exemple pour les échantillons CVD₂ et 3.

6413-Sélectivité.

Les échantillons D1 et D16 du tableau 6H, contiennent respectivement une grande quantité de carbone et d'oxygène, qui affectent la résistivité globalement quelque soit leur nature. Plus généralement dans l'intervalle d'impureté considéré (moins de 1,5%), du fait d'une part du petit nombre d'échantillons mesurés (11 dans la même classe de granulométrie pour 7 variables) et d'autre part de la corrélation entre elles des teneurs en chacune des impuretés, nous n'avons pas observé de rôle sélectif d'un élément particulier. Nous avons opéré un ajustement des moindres carrés selon une hypothèse linéaire, les corrélations semblent être meilleures pour le carbone comme on peut s'y attendre (R356), mais aussi pour le fer et l'oxygène, sans que l'intervalle de confiance permette d'exclure la possibilité de nullité du coefficient considéré (test de STUDENT), il s'agit en effet des impuretés majeures.

6414-Variétés allotropiques et anisotropie du bore.

Quand le bore n'est pas cristallisé selon la phase rhomboédrique bêta on trouve différentes valeurs de résistivité :

- moins de $4 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ pour un bore rhomboédrique alpha de pureté identique à celle de D18 (d'après J.C. VIALA lors de notre étude commune) et des valeurs situées entre 70 et $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ d'après HORN (R281).
- 100 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour du bore tétragonal alpha ($\text{B}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$ et $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$) (d'après VIALA -id-),
- par contre le bore amorphe a une résistivité proche mais légèrement inférieure à celle du bore rhomboédrique bêta (R268) (R282).

Pour les monocristaux de bore rhomboédrique bêta nous n'avons pas trouvé la même valeur dans le plan (0,0,0,1) perpendiculaire à l'axe c, et dans un plan perpendiculaire contenant cet axe c (x,y,-x-y,0) (voir tableau 6H).

Nous avons représenté sur la figure 6n le logarithme (\log_{10}) de la résistivité en fonction de la teneur en impuretés, les valeurs sont presque alignées avec une droite de régression d'équation :

$$\log_{10} \rho = 0,6 - 1,1 \cdot 10^{-4} \mu\text{C} \quad (\text{E } 6.4)$$

où ρ est la résistivité ($M\Omega cm$), C la teneur en impuretés (ppm), le coefficient de régression r est de 0,93, $\mu=1$ pour les échantillons de diamètre supérieur à $5\mu m$ et μ est voisin de 4 à 5 pour les deux échantillons à grains fins (inférieurs à $0,1\mu m$), il semblerait que la résistivité électrique à la température ambiante dépende plus de la taille des grains que du mode de préparation, bien que cela se recoupe partiellement pour les deux échantillons à grains fins. Dans le cas général il semblerait que la mesure de résistivité puisse servir de test pour la pureté des échantillons.

642-Effet SEEBECK, coefficient thermoélectrique α .

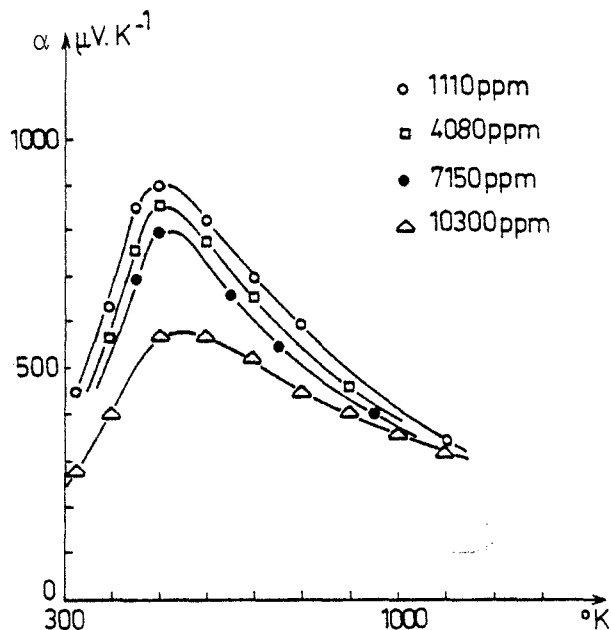


Figure 60 : Évolution de la force thermoélectrique du bore β en fonction de la température pour différentes puretés.

Diverses mesures de la force thermoélectrique ont été faites sur des échantillons de bore bêta dopé (R270) (R272). La plupart des auteurs ont noté un maximum à différentes températures (R260) (R268) (R282) (R283) (R278) (R279).

Sur la figure 60 nous avons porté la variation de la force thermoélectrique en fonction de la température pour quelques échantillons, elle passe par un maximum aux alentours de $500^{\circ}K$. Le maximum augmente avec la pureté. Mais la précision de la détermination de la force thermoélectrique est moins bonne que celle de la résistivité, bien que ses variations soient aussi liées à la pureté on ne peut pas donner une corrélation aussi précise que pour la résistivité.

643-Comparaison des propriétés électrique et mécaniques.

Bien que ces phénomènes soient de nature très différente un certain nombre de points communs existent entre la variation de la résistivité et de la microdureté en fonction de la teneur en impuretés, du mode de préparation et de la taille des grains. PANTELEEVA (R177) donne pour du bore dopé en nickel des variations respectives de dureté et de résistivité semblables aux nôtres, mais avec, pour une même variation de dureté, des variations de résistivité plus grandes que celle que nous observons.

La microdureté des échantillons préparés par CVD, c'est à dire à basse température, est plus sensible aux impuretés que pour les échantillons préparés à plus haute température comme les fondus, malheureusement nous n'avons pas pu faire les mêmes corrélations pour des échantillons préparés à une température intermédiaire comme la compression à chaud. Nous pensons tout de même que cette différence de comportement est liée à la distribution des impuretés dans la matrice de bore. Elles sont réparties de façon plus homogène dans les échantillons préparés en phase vapeur que dans les fondus pour lesquels on doit assister à une certaine ségrégation aux joints de grains.

A l'opposé pour la résistivité le facteur primordial semble être la taille des grains, mais le nombre des échantillons est trop restreint pour que l'on puisse tirer des conclusions vraiment générales.

Il est tout de même curieux de constater que les coefficients introduits dans les formules donnant respectivement la microdureté et le logarithme de la résistivité en fonction de la teneur en impuretés, coefficients qui permettent de faire entrer les deux classes d'échantillons dans la même formulation, sont de valeur voisine. Il serait hasardeux d'en tirer des conséquences théoriques mais on peut souligner le rôle voisin que joue les impuretés sur des phénomènes aussi différents.

65-Propriétés de la phase sous oxyde.

651-Phase sous oxyde.

6511-Analyse stoechiométrique.

La difficulté de l'analyse de cette phase a conduit RIZZO (R30) à annoncer une formulation de B_7O abandonnée depuis. Pour les poudres préparées par la réduction de l'oxyde de zinc nous avons procédé à l'analyse du bore total après attaque (R56). Pour les échantillons massifs la pollution introduite lors du broyage pouvant perturber les résultats nous nous sommes orientés vers les techniques nucléaires (§15). Le dosage de l'oxygène a été fait sur cinq échantillons, un de composition inconnue CB10 et quatre de sous oxyde CB12 CB15 CB16 CB26 (voir tableau 6J). L'échantillon CB26 montre un écart important par rapport au rapport théorique 19,78% pour $B_{12}O_2$.

Les résultats que nous avons obtenus ne peuvent être comparés qu'avec deux essais par microsonde, les résultats obtenus sont en accord à 9 % près seulement (écart maximum pour l'échantillon de $B_{12}O_2$ CB12).

Le calcul de la teneur en oxygène a été effectué selon la méthode décrite par ISHII (R256) du pouvoir d'arrêt calculé pour "l'énergie moyenne" de la réaction utilisée, et nous avons dû procéder à un calcul itératif pour déterminer ce pouvoir d'arrêt, la teneur en oxygène intervenant dans le calcul.

La différence de 9 % observée dans le cas de l'échantillon CB12 de sous-oxyde de bore traduit donc, à notre sens, une certaine hétérogénéité de l'échantillon.

Echantillons	CB10	CB12	CB15	CB16	CB26
teneur calculée par activation	2,46 %	18,15%	19,85%	19,26%	15,5%
teneur théorique stoechiométrique	indéterminée	19,78%	19,78%	19,78%	19,78%
analyse par microsonde	*	19,66%		19,83%	

Tableau 6J : Dosage de l'oxygène dans le sous oxyde de bore (% en poids).

6512-Comparaison des spectres d'absorption infra rouge.

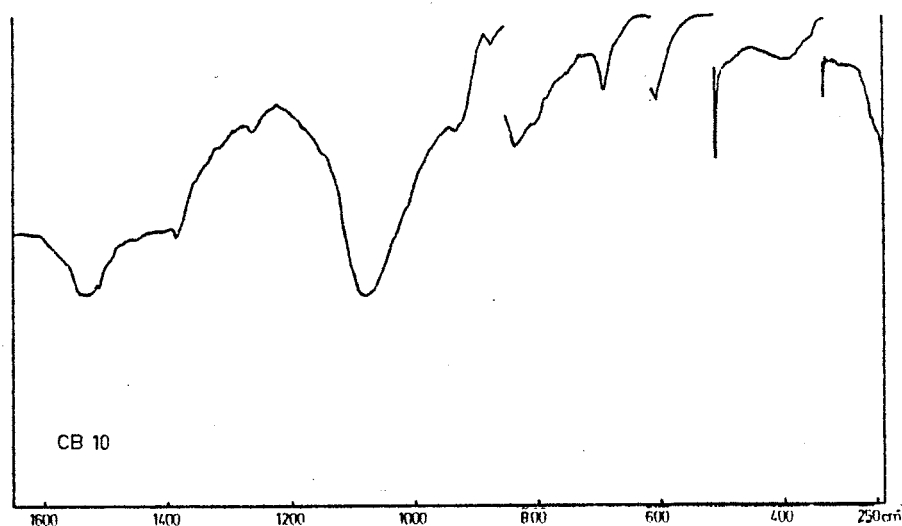


Figure 6p : Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon CB10, en cm^{-1} .

La figure 6p donne le spectre d'absorption infra-rouge de l'échantillon CB10 pour lequel il semble qu'il y ait eu une diffusion du carbone de la matrice et un départ d'oxygène. Les paramètres de maille de cet échantillon ($V_r = 111,5\text{\AA}^3$) et son spectre d'absorption IR semblent se rapprocher de ceux du carbure de bore riche en bore (R239). Nous

avons essayé de mélanger du carbure et du sous oxyde de bore (voir CB42 CB44 du tableau 3C), nous trouvons toujours une phase rhomboédrique avec des paramètres de maille et un spectre d'absorption IR proche de ceux du carbure de bore.

en cm ⁻¹				E _U ↓ ₂ B ₁₂ (75)	E _U ↓ ₄ B ₁₂ (54)	A _{2U} E _U ↓ ₁ B ₁₂	A _{2U} E _U ↓ ₃ B ₁₂ (99)	A _{2U} E _U ↓ ₅ OB ₃ (75)	E _U ↓ ₂ OB ₃ (75)	raies non attribuées		scie
fréquence théorique calculée				352	501	683	727	910	1082	800		
comprimés à chaud	CB10			383		688	789	870	1077	830 928 1527		1385
	CB16		B ₆ O	406		713	780	881,5	1055	1622		1384
	CB11					705	773	883	1045			1388
	CB12		B _{6,43} O	408	512	708	777	877	1051	686 830	1525 1597	1390
	CB15			425		695		876	1075	600 820 840		1338
	CB14			435				883	1065			
synthèse de la poudre ZnO+B	L2		B _{4,2} O	407,5		713	783,5	883	1055			
	E1		B _{5,9} O	410		711	783	882	1070			
	E2	1470°C	B _{4,47} O	402 404	508	709 711	781 783	883 885	1057 1060			
	E3	1350°C	B _{5,4} O	403		708 712	780 784	882 886	1060 1064			
	E4	1200°C	B ₁₀ O	402 401	478 479	709 709	781 781	882 881	1058 1059			
	E5	1400°C	B _{5,6} O	403		711	781	884	1058			
	E6	1500°C	B _{5,3} O	403		710	781	880	1062			
	E7	1400°C	B _{6,61} O	414		710	781	883	1063			
divers	E5 décomposé			405	512	709	781	882	1057	821 1370		
B+Pt	L1		B _{3,5} O	406		710	779	878	1066			
	L3		B _{5,3} O	408		714	784	881	1064			
	Lz			409		715	781	882	1069	668		
autres oxydes métal.	T3'	MgO/B		409		713	781	880	1061	668		
	T4	SnO/B		401		713	782	883	1064			
	T11	Ga ₂ O ₃ /B		402,5	500	712	780	881	1060	668		
	T12	CdO/B		406,5		712	783	882	1056			

Tableau 6K : Comparaison des spectres d'absorption infrarouge de "B₁₂O₂" de différentes origines.

Les fréquences de vibration IR ne varient pas notablement, sauf pour les larges bandes difficiles à déterminer précisément.

Un échantillon de poudre de $B_{12}O_2$ (E5) a été porté, dans une thermobalance, graduellement jusqu'à $1700^\circ C$, sous argon (1 atm). Cette expérimentation a été faite par M. TETARD au laboratoire du professeur BILLY. La figure 6q1 donne les résultats bruts de l'expérimentation la masse et la température sont portées en fonction du temps. Les mêmes résultats ont été portés, sur la figure 6q2 (courbe 1), en fonction de la température et comparés à deux références bibliographiques. La courbe 2 est extraite des données de RIZZO (R30), qui a décomposé des pastilles de sous oxyde en poudre, chauffées aux différentes températures pendant 1 heure, donnant du bore et de l'oxygène. Pour la 3ème courbe il s'agit du même comprimé à chaud de $B_{12}O_2$ porté successivement 2h à chacune des températures (R35).

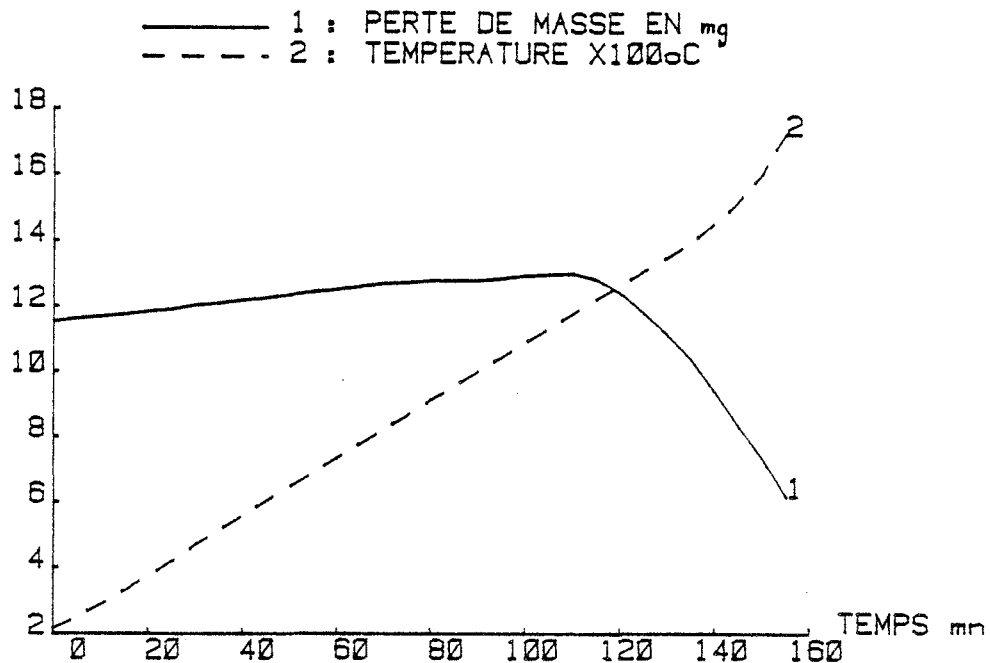


Figure 6q1 : thermogravimétrie de la dissociation de la poudre de sous oxyde, (prise d'essais 70mg, 1 atm. Ar).

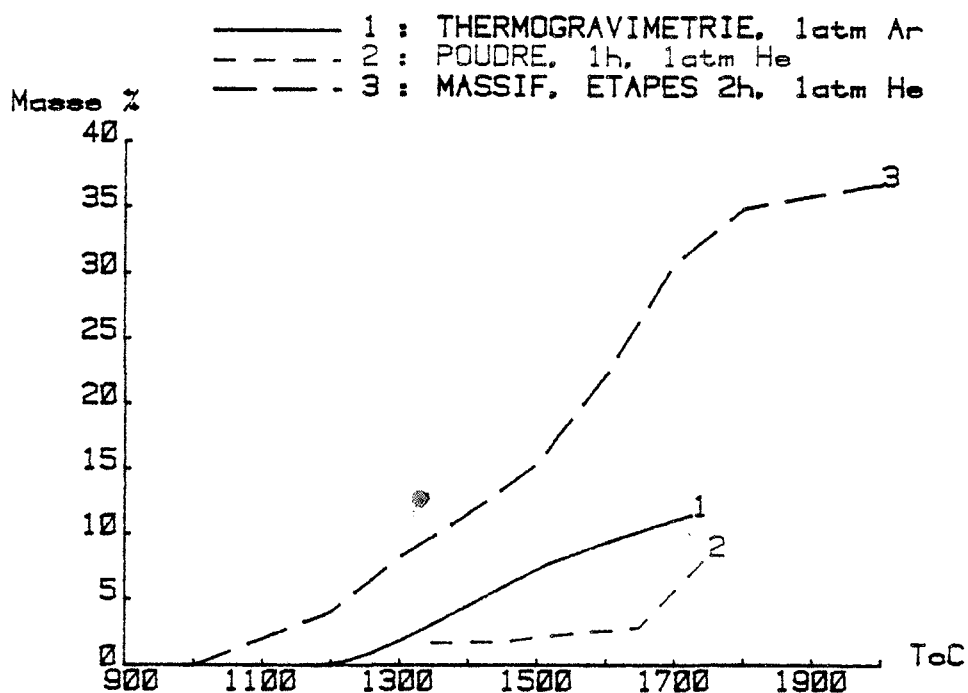


Figure 6q2 : Comparaison de pertes de masse de sous oxyde de bore en atmosphère inerte. Données de la figure 6q1 comparées à la littérature : courbe 2 : RIZZO (R30), et courbe 3 : PETRAK (R35).

Les deux méthodes en question semblent plus proches de l'équilibre que la nôtre. Il semble que, contre toute attente, le sous oxyde massif se dissocierait à plus basse température que la poudre, le sous oxyde obtenu à partir d'un oxyde métallique serait plus stable.

La faible quantité de poudre utilisée, ne nous a pas permis de faire un cliché de diffraction X, mais par contre l'absorption infrarouge donne un spectre relativement inchangé et même amélioré, (tableau 6K : E5 décomposé), et on voit apparaître deux pics à 1370 et 821 cm^{-1} , le premier a une fréquence identique à une raie du nitrure de bore sans en avoir la forme, mais la seconde n'a pas pu être attribuée. Il semblerait donc que le départ de l'oxygène ne soit pas progressif, ce qui se traduirait par une variation des paramètres de maille et des fréquences de vibration IR, mais laisse du bore élémentaire.

653-Oxydation du sous oxyde massif.

Un certain nombre d'essais d'oxydation du sous oxyde ont été publiés par RIZZO (R82) la poudre s'oxyde deux fois moins vite que celle de bore, mais pour des échantillons massifs la vitesse d'oxydation est comparable. Les essais d'oxydation de nos produits et leur interprétation ont été faits par le Dr SCHWETZ (ESK KEMPTEN) (R421) avec une thermobalance NETSZSH sous flux d'air (10l/h, 40% d'humidité) à 2 paliers de température 950 et 1200°C. Les pastilles ont été coupées avec une scie diamantée pour donner des échantillons de 1,5 à 2,5 cm^2 et de 200 à 500 mg, qui ont été polis au diamant (150 μm). L'évolution de la masse (rapportée à la surface de l'échantillon) a été enregistrée et portée sur les figure 6r1 et 6r2 pour des paliers de température respectivement de 950°C et 1200°C. Pour le palier à 950°C (figure 6r1) on a aussi indiqué le comportement du carbure de bore. Les expériences ont porté sur deux échantillons comprimés à chaud d'origine différente l'un a été préparé par frittage réactif (CB52), l'autre à partir de poudre (CB48), ils ont respectivement 20% et 3,6% de porosité.

La température de début d'oxydation a été déterminée lors d'une montée en température régulière (10°C/mn), elle est de 570°C \pm 5°C pour l'échantillon CB52. Le seul produit d'oxydation est de l'anhydride B_2O_3 amorphe qui recouvre l'échantillon comme cela a été signalé pour l'oxydation du bore (R328). Contrairement au B_2O_3 cristallin qui fond à 450°C, il se ramollit dans un intervalle large de 560-630°C (d'après BERGER cité dans (R82)), c'est à dire qu'au dessus de 630°C il est liquide et peut couler sous l'effet de la pesanteur et ainsi diminuer d'épaisseur.

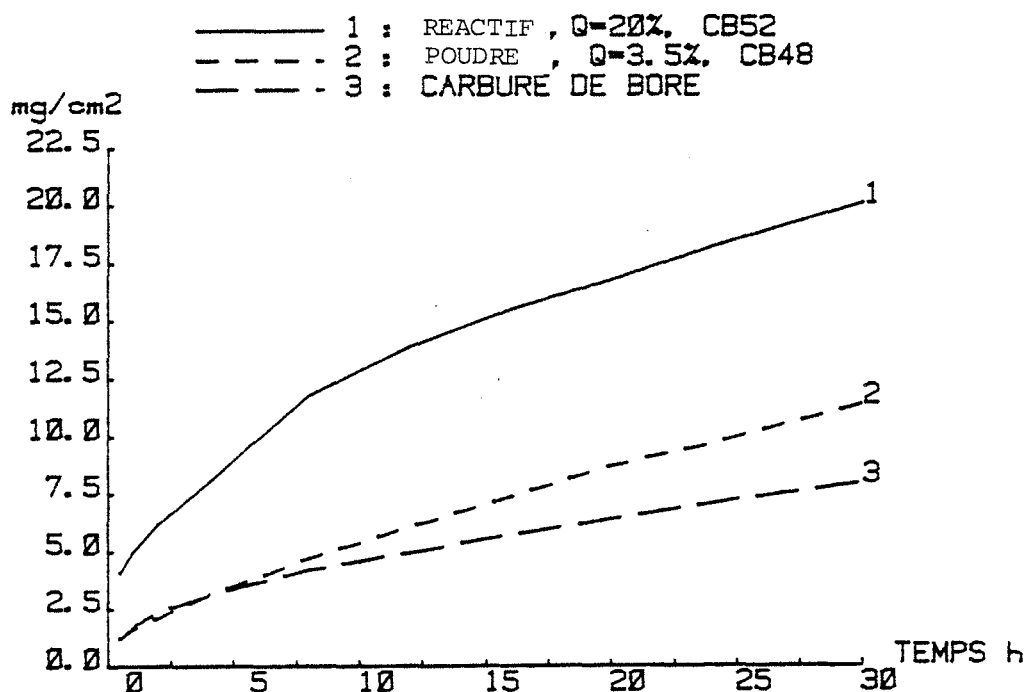


Figure 6r1 : Oxydation, à 950°C, du sous oxyde de bore massif comprimé à chaud.

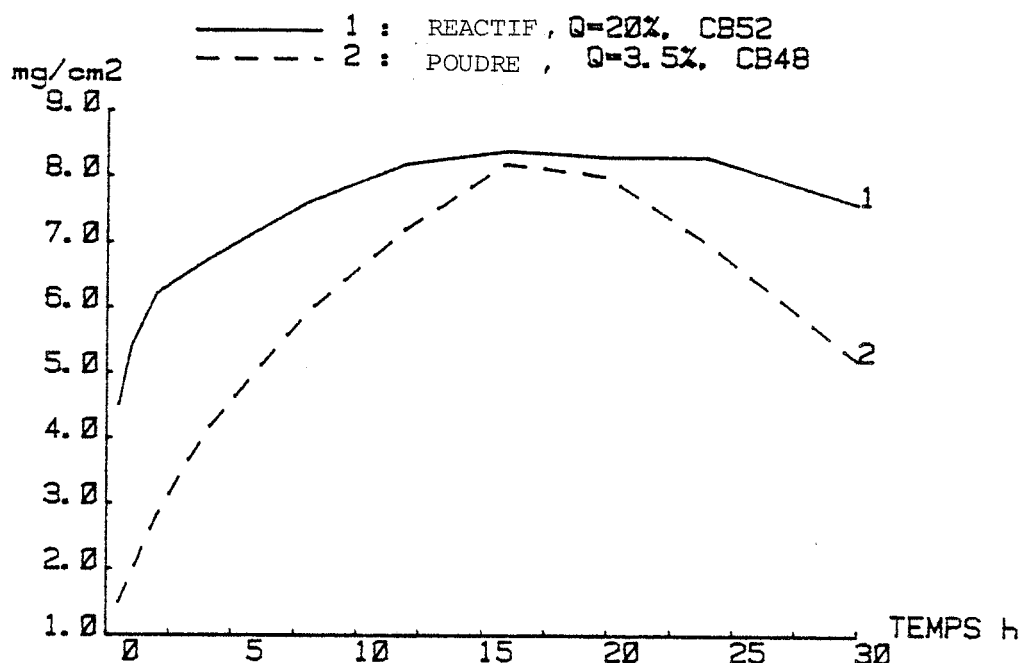


Figure 6r2 : oxydation, à 1200°C, du sous oxyde de bore comprimé à chaud.

Ce phénomène explique que la loi parabolique d'oxydation (jusqu'à 5h à 950°C) devienne linéaire au delà. Dans le cas du produit CB52, 15% du sous oxyde sont oxydés en B_2O_3 dont la moitié seulement sont restés sur l'échantillon, l'autre ayant coulé sur le porte échantillons.

Lors de l'essai à 1200°C après 30h, 24% du sous oxyde ont été oxydés et seulement 18% de l'anhydride formé sont restés sur l'échantillon. La figure 6r2 donne trois étapes pour l'oxydation à 1200°C :

- * formation de la couche de B_2O_3 liquide et diffusion de l'oxygène à travers cette couche (gain de poids).
- * écoulement de B_2O_3 sur le porte échantillons et diminution de l'épaisseur de la couche (gain de poids).
- * évaporation de B_2O_3 , (perte de poids)

Ces résultats semblent en accord avec ceux de RIZZO (R82). Il semble qu'aux deux températures l'échantillon CB52 moins dense soit plus oxydable que CB48, la différence de porosité n'explique pas toute cette différence on peut penser que celui préparé à partir de poudre de sous oxyde est moins oxydable que celui préparé par frittage réactif, ce qui rejoint les considérations sur la stabilité du sous oxyde préparé par réduction de l'oxyde de zinc. La présence de métaux modifie considérablement la stabilité du sous oxyde de bore et l'oxydation du bore, comme le montre par ailleurs la synthèse de JEAN-BLAIR ou l'oxydation du bore en sous oxyde par RIZZO à 1300°C, ce rôle mal maîtrisé explique les variations tant des synthèses possibles que des propriétés de la phase.

66-Autres propriétés des frittés.

661-Diffusivité thermique.

Les figures 6s1 et 6s2 donnent les variations de la diffusivité thermique du bore et du sous oxyde de bore comprimés à chaud. Les mesures ont été faites au Centre d'Études Nucléaires de Saclay (M.BEAUVY).

Les résultats semblent assez reproductibles. Comme on peut s'y attendre la diffusivité thermique diminue quand la porosité augmente. Pour le sous oxyde de bore (figure 6s2) les comprimés de poudre ont une diffusivité bien plus élevée que ceux obtenus par frittage réactif.

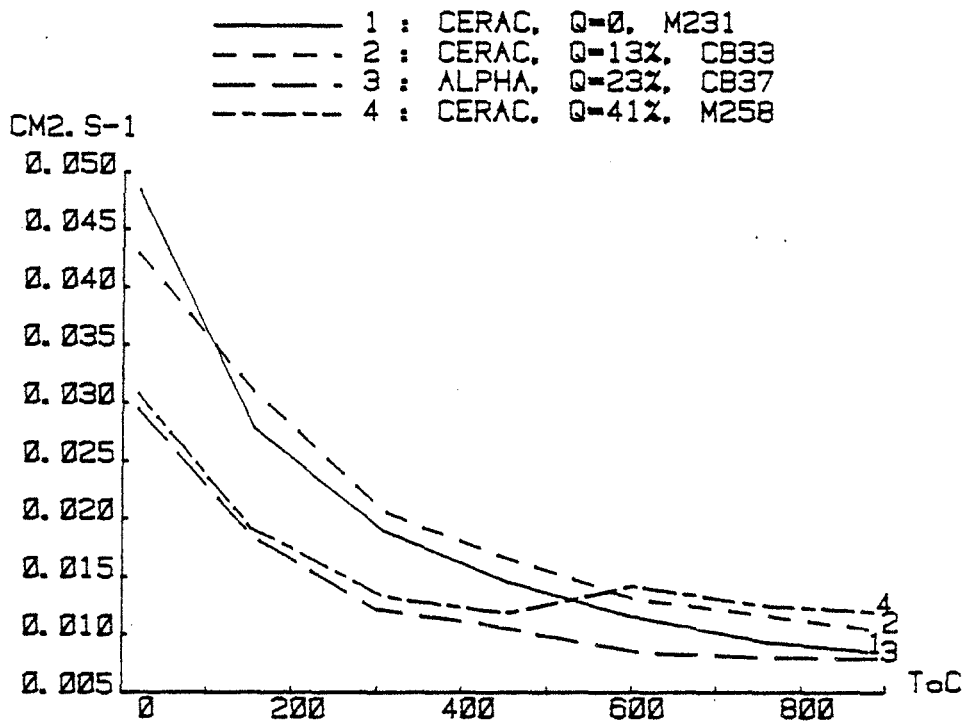


Figure 6s1 : Diffusivité thermique du bore comprimé à chaud.

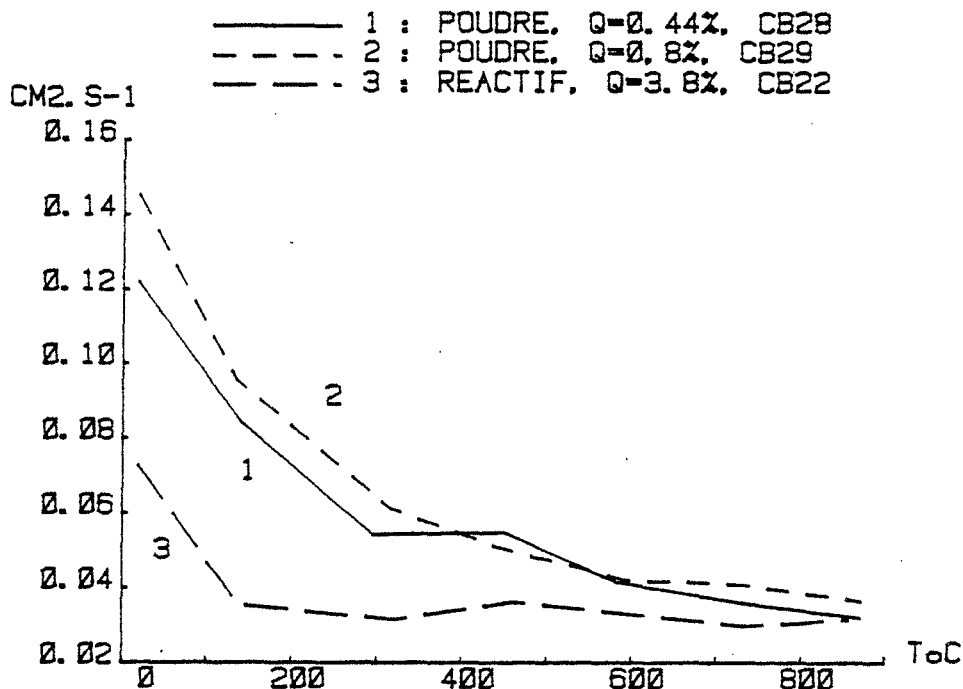


Figure 6s2 : Diffusivité thermique du sous oxyde de bore comprimé à chaud.

662-Vitesse du son dans le bore.

Des mesures de vitesse du son dans du bore comprimé à chaud ont été faites par le Professeur VODAR. Le principe est celui de la mesure, par un quartz piezo-électrique, de brèves impulsions ultra sonores dans de l'eau. L'interposition d'une éprouvette sous différentes incidences permet, par mesure des temps de transfert, de calculer les vitesses longitudinales et transversales du son. Seules les vitesses longitudinales ont pu être mesurées du fait du faible diamètre des échantillons, ce qui ne nous a pas permis de calculer par cette méthode le module d'YOUNG. Le tableau ci après donne pour les trois produits testés (CB37, CB33, CB27) les valeurs de la vitesse du son longitudinale et de la constante élastique C_{ii} . Cette dernière a été calculée par la formule :

$$C_{ii} = \rho \cdot v_l \cdot 1000 \text{ MPa} \quad (E \ 6.5)$$

échantillon	origine	densité	vitesse longitudinale	constante élastique
CB37	B _{alpha}	1,82	9480 m/s	164 000 MPa
CB27	B _{amorphe}	2,325	15000 m/s 14900 m/s	520 000 MPa
CB33	B _{amorphe}	2,04	11490 m/s 11260 m/s	264 000 MPa

Tableau 6L : Valeurs de la vitesse du son et de la constante élastique du bore comprimé à chaud de différentes densités et puretés (densité théorique 2,35).

Dans l'équation (E 6.5) v_l est la vitesse longitudinale en km/s. Les valeurs de ρ , la masse volumique, que nous avons choisies sont celles de l'échantillon total. Il semblerait selon M. VODAR que les valeurs des portions utilisées des échantillons soient légèrement différentes (densité 1,63 2,35 et 1,92 respectivement pour les échantillons CB37 CB27 CB33) cette distinction ne change pas beaucoup l'aspect des valeurs de la figure 6t, ni celles du tableau 6L et traduirait une inhomogénéité de la densification de ces échantillons.

Il semble que ces diverses valeurs sont cohérentes et que ces propriétés dépendent seulement de la porosité et pas de la pureté, qui est rappelons le bien meilleure pour l'échantillon CB37, préparé par compression à chaud du bore alpha.

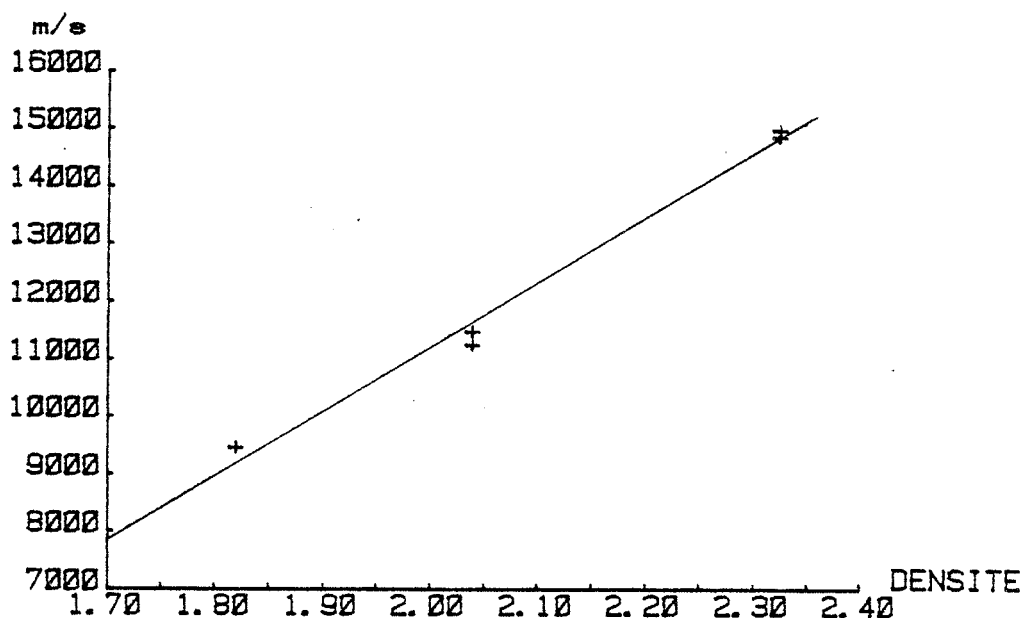


Figure 6t : Vitesse du son dans du bore comprimé à chaud de différentes densités (densité théorique 2,35).

663-Essais de coupe.

L'une des applications les plus courante des céramiques spéciales étant la coupe nous avons essayé deux échantillons de sous oxyde. L'essai a été opéré avec des pastilles comprimées à chaud, usinées sous forme d'un cylindre de diamètre 12,7 mm avec une meule de grain 220, le chanfrein de 0,23 à 20° a été obtenu avec une meule de grain 600. Les deux essais ont été opérés sur un arbre d'acier 42CD4 (1% Cr, 1% Mo, 0,42% C, traité à 90 Kg), à 350 m/mn, une avance de 0,4 mm/s et une profondeur de passe de 1mm, se sont avérés négatifs.

L'échantillon CB47, obtenu par compression réactive s'est cassé dès le début de l'essai, et le CB49, poudre de B₁₂O₂ comprimée à chaud, s'est usé rapidement en fondant et en dégageant des étincelles sans opérer d'usinage.

67-Existence de la phase B₁₂O₂.

671-Les hypothèses publiées.

BILLS (R31) semble trouver des variations importantes des paramètres de maille avec la teneur en oxygène. Il propose un modèle de solution solide voir tableau 6M. Mais il donne trop peu de détails sur les méthodes d'analyse de l'oxygène pour que l'on puisse accepter sans discussion ses résultats. NOVAK (R33) propose lui aussi un modèle et il a étudié un composé, préparé comme nous par compression à chaud, avec des formules différentes selon le mode de calcul, intensité des pics de diffractions X, ou analyse chimique complétée par la densité et les paramètres de maille.

PETRAK (R35) par contre n'a pas pu mettre en évidence de variation des paramètres de maille, malgré la diversité des compositions de départ : B₄O, B₅O, B₆O, B₇O, B₈O, mais il existe des quantités résiduelles de B₂O₃ pour les compositions B₄O et B₅O, et de bore bêta pour B₇O et B₈O. RIZZO (R30) n'observe pas non plus de variation des paramètres de maille. Nos résultats sont plus en accord avec ces derniers travaux.

auteur	oxygène en excès	B ₁₂ O ₂ stoechiométrique	bore en excès
PETRAK (R35)	B ₂ O ₃ résiduel	a _h =5,386 ±0,003 c _h =12,326±0,004	B β résiduel
BILLS (R31)	oxygène interstitiel B ₁₂ O _{2+x} a ↗ c ↘ a _h =5,386 c _h =12,326	a _h = 5,328 c _h =12,344	substitution de O par B : B ₁₂ (O _{2-x} B _x) a ↗ c ↘ a _h =5,351 c _h =12,265
NOVAK (R33)	substitution oxygène dans les B ₁₂	B _{11,68} O _{1,91} diff. X B _{11,65} O _{1,78} densité et analyse chimique	B ₁₃ O à B ₁₂ O bore au centre du rhomboèdre

Tableau 6M : Hypothèses publiées sur la structure du sous oxyde de bore.

672-Discussion des résultats.

La complexité de la phase B₁₂O₂ et les difficultés d'analyse nous ont empêché de pouvoir tirer des conclusions définitives. L'étude des pics de diffraction X (tableau 6C) ne montre pas de variations notables qui auraient pu permettre de déceler d'éventuelles variations d'occupation des sites de la maille de sous oxyde. Pour la poudre préparée à basse température (E4) les pics larges de la "phase amorphe" sont plus intenses, il semble qu'il s'agisse de bore amorphe n'ayant pas réagi. A haute température la dissociation du sous oxyde paraît donner plutôt cette "phase amorphe désorganisée", sans entraîner de variation des paramètres du sous oxyde restant et sans donner de bore bêta décelable en diffraction X.

Les paramètres de maille, difficiles à déterminer du fait de l'enchevêtrement des pics, ne semblent pas varier de façon cohérente avec les analyses et les conditions de synthèse. La fréquence des vibrations infrarouge semble elle aussi relativement stable mis à part les pics larges dont la détermination précise est difficile (tableau 6K).

Le sous oxyde de bore en poudre commence à se dissocier vers 1200°C sous argon (figure 6q2), ce qui est remarquable pour cette poudre préparée à 1400°C, aussi sous argon, en réduisant ZnO par du bore amorphe. Comme la poudre est débarassée du zinc résiduel par attaque acide, il semble que la seule différence entre les échantillons soit la présence de zinc. On peut supposer que sa présence a un effet sur la stabilité de la phase, comme le platine dans la méthode de JEAN BLAIN..

Les échantillons comprimés à chaud selon les deux méthodes possibles : compression réactive ($B+B_2O_3$) et poudre comprimée, semblent avoir des propriétés très différentes.

La température de début de frittage est plus basse pour le sous oxyde en poudre, les échantillons obtenus par cette méthode semblent avoir de meilleures propriétés mécaniques, les échantillons sont moins fragiles (à l'usinage par exemple), une meilleure tenue à l'oxydation, une plus forte conductivité thermique, mais des paramètres de maille voisins. Les deux différences principales sont :

- * l'éventuelle présence de zinc résiduel, bien que non décelable par fluorescence X ou des impuretés différentes,

- * la meilleure cristallisation de la poudre avec une présence moindre de la phase "amorphe" pour les poudres comprimées à chaud.

Aucune des propriétés étudiées pour ce sous oxyde ne semble lui donner une application industrielle, il ne semble donc pas opportun d'étudier plus en détail les problèmes laissés en suspens : sa microstructure, la présence d'impuretés spécifiques ou de la phase amorphe aux joints de grains, ni d'optimiser les paramètres de compression à chaud (programmes de pression et de température). En tout état de cause nous ne pensons pas que la phase $B_{12}O_2$ ait un grand domaine d'existence.

VII

CONCLUSION

7-Conclusion.

71-Aspects chimiques.

711-Préparation et caractérisation d'échantillons en poudre.

7111-Préparation de bore pur.

Nous avons étudié la synthèse du triiodure de bore et sa dissociation sous forme alpha en tube de silice, avec différentes configurations. Du fait que le triiodure de bore attaque le quartz aux températures optimales de dissociation (aux alentours de 900°C), toutes ces configurations apportent une importante pollution en silicium du bore dit "miroir" qui se dépose en premier. Ce dépôt préliminaire sert de substrat de dépôt pour le bore alpha que nous avons pu préparer en petites quantités, même en présence d'impuretés dans le cas du montage "va-et-vient", qui assure un bon renouvellement de l'iodure de bore gazeux dans la zone chaude.

Les opérations en tube de silice scellé et les tentatives de transport chimique du bore par l'iode n'ont permis au mieux que de préparer du siliciure de bore B_4Si .

Par la suite nous avons repris la technique, développée à Bordeaux par NASLAIN, ETOURNEAU ..., de la réduction du tribromure de bore par l'hydrogène, qui nous a permis de préparer de grandes quantités de bore alpha dans des bonnes conditions de pureté, surtout vis à vis des légers grâce à une modification de leur montage nous permettant de manipuler la poudre préparée en absence d'air.

La présence de BBr_3 hydrolysé ralentit la vitesse de dépôt. Cette vitesse augmente avec le temps comme cela avait été observé, mettant en évidence le rôle de la surface du substrat de dépôt : le bore déjà déposé. Dans les conditions expérimentales choisies (température de 700°C-800°C dans la zone de réaction et 40°C-50°C pour le réservoir thermostaté), le bore alpha produit est formé de gros amas friables composés de cristallites de 250Å à 1500Å, dont une partie pourrait être amorphe.

7112-Stabilité et réactivité du bore alpha.

Les essais de changement de phase alpha en bêta, opérés en analyse thermique différentielle, avec une ATD DUPONT, ne nous permettaient pas de travailler sous vide mais seulement sous gaz neutre. Dans aucun cas nous n'avons pu obtenir de bore bêta, mais toujours du sous oxyde de bore, sans effet thermique décelable.

Nous avons pu suivre ce changement de phase en compression à chaud, avec un seul essai entre 1300 et 1650°C (§433). Du fait de la forte pression exercée (20MPa) la température de cette transition semble bien plus élevée que les valeurs connues dans la littérature : 1200°C.

Nous n'avons pu mettre en évidence de réaction directe sur le bore alpha, ni de l'arsenic dans la gamme de température 700 1100°C, ni de l'azote ou de l'ammoniac jusqu'à 800°C.

7113-Synthèse du sous oxyde : $B_{12}O_2$.

Nous avons repris plusieurs synthèses connues du sous oxyde $B_{12}O_2$:

- * l'oxydation du bore par O_2 , entre $1100^\circ C$ et $1400^\circ C$, en présence de platine qui sert de catalyseur,
- * la réduction de B_2O_3 par le bore en compression à chaud,
- * réduction de ZnO par le bore qui s'opère entre 1200 et $1550^\circ C$ sous courant d'argon.

De nouvelles synthèses ont été mises au point en réduisant certains oxydes métalliques (MgO , SnO , Ga_2O_3 , CdO) par le bore dans des conditions assez voisines de celles de la réduction de ZnO . Par contre la réduction de HgO ou de SiO_2 par le bore ne nous ont pas permis d'obtenir du sous oxyde, la première est explosive et la seconde ne donne ni du sous oxyde ni du borure de silicium SiB_3 .

7114-Synthèse des sous phosphures $B_{12}P_2$ et sous arséniures $B_{12}As_2$.

Pour $B_{12}P_2$ et $B_{12}As_2$ nous avons repris des préparations connues : le sous phosphure de bore est obtenu à partir de phosphure de bore BP, chauffé à $1370^\circ C$ sous vide (10^{-2} à 10^{-4} torr) dynamique. Le sous arséniure est obtenu dans la partie chaude du tube servant au transport chimique de BAS par l'iode en plaçant dans un tube de silice scellé sous vide du bore bêta à $900^\circ C$, de l'arsenic à $620^\circ C$ et de l'iode.

7115-La spectrométrie infra rouge de ces phases.

Nous avons donné les spectres d'absorption infra-rouge de poudre, des différentes phases isotypiques du bore alpha (B_4C , $B_{12}O_2$, " $B_{12}P_2$ ", " $B_{12}As_2$ ") ce qui permet leur identification qualitative rapide même avec de très faibles quantités. Mais une approche théorique, sur la base d'un modèle simplifié de la structure, a permis à BECHER de donner des valeurs théoriques des fréquences de vibration de nos produits, et de tester des hypothèses telles que des défauts d'occupation ou de position des atomes.

Il vérifie que dans le cas du sous oxyde les atomes d'oxygène sont seuls sur la diagonale et ne sont pas liés.

Pour les composés $B_{12}As_2$ et $B_{12}P_2$ la structure est identique mais contrairement au sous-oxyde les atomes, As et P, sont liés entre eux, la longueur de la liaison P-P est $2,08 \text{ \AA}$ ce qui exclut P-B-P (§03). Les calculs de BECHER vérifient l'existence d'un désordre important de la molécule avec 10 % de substitution d'atomes de bore au phosphore ou à l'arsenic, ces atomes de bore donneraient les deux vibrations les plus hautes du spectre IR à 896 et 970 pour $B_{12}As_2$, 984 et 923 cm^{-1} pour $B_{12}P_2$.

Compte tenu des difficultés d'analyse, nous n'avons pu que confirmer l'excès de bore par rapport à la formulation $B_{12}X_2$ ($X=P, As$), sans pouvoir donner de valeur plus précise, mais les densités théoriques calculées avec 10 % de substitution semblent supérieures aux valeurs mesurées.

712-Élaboration des échantillons massifs.

La meilleure valorisation industrielle de ces céramiques ne pouvant se faire que sur des échantillons massifs. Nous nous sommes plus intéressés au bore et au sous oxyde de bore, en vue de corrélérer leurs propriétés aux méthodes préparatives et à leur pureté.

7121-La compression à chaud.

71211-Les méthodes de calcul.

La mise en forme par compression à chaud de bore et de sous oxyde de bore met en jeu différents phénomènes que les approches traditionnelles de

modèles cinétiques ne permettent pas de maîtriser. Avant de considérer les phases préparées elles mêmes, leur analyse et leurs propriétés, nous avons donc été conduits à approfondir cette technique de préparation, nouvelle pour notre laboratoire, à maîtriser les différents dispositifs de mesure et à mettre au point une méthode informatique graphique originale. Cela nous a ensuite permis de mieux connaître les phénomènes se produisant lors du frittage sous charge du bore et du sous oxyde.

Nous avons mis au point une méthode de calcul permettant de déterminer a posteriori la densité à tout instant à partir de la mesure de déplacement $d(t)$ qui est enregistrée. Pour cela il faut prendre en compte le comportement des poinçons en graphite tant en dilatation quand la température varie (2mm environ pour 2000°C) qu'en compression (1mm de retrait en passant de 10 à 40MPa), cela pose des problèmes de précision du calcul de la hauteur, donc de la densité, d'une pastille qui peut mesurer moins de 20 mm de haut. Mais le plus grand facteur d'imprécision provient de la mesure, ou du calcul, de la porosité finale.

Nous avons écrit un programme unique d'exploitation des résultats en APL, accessible de façon interactive, même pour un non informaticien, il permet l'étude des deux étapes de la compression : montée en température et palier de pression et de température.

Le programme propose un certain nombre d'affichages :

- * pour toute la compression : D la densité, T la température, P la pression ou Q la porosité en fonction de t le temps
- * pour l'étape de montée en température : Q la porosité, $(dD/dt)/D$ la vitesse de déformation ou (dQ/dt) en fonction de T la température
- * pour le palier de pression et de température : la vitesse de déformation $(dD/dt)/D$ en fonction du temps.

71212-Traitement graphique des courbes de densification.

Le calcul de l'évolution de la densité tout au long de la compression, et pas seulement lors du palier de pression et de température, offre un intérêt particulier : cette mesure dilatométrique nous donne en effet des renseignements très intéressants sur l'évolution physico-chimique de l'échantillon aux différentes températures. Cette méthode nous permet de nous rapprocher des conditions réellement utilisées en fabrication, conditions qui tendent à minimiser le temps à haute température, pour lesquelles il convient de maîtriser tout le cycle de fabrication.

Certaines représentations graphiques permettent en effet de maîtriser les phénomènes, difficiles à modéliser dans les étapes transitoires de montée en température, de façon à :

- * mettre en évidence la présence de certaines impuretés,
- * situer le moment opportun pour mettre la pression nominale en fonction du dégagement des gaz contenus dans la poudre de départ,
- * profiter d'une recristallisation et donc d'une densification à basse température,
- * préciser le début de la densification et repérer ainsi les différences selon les modes de préparation, cette dernière considération peut être complétée par les valeurs de viscosité calculées en palier en choisissant par exemple le modèle de MURRAY.

71213-Les modèles.

La modélisation du palier de pression et de température est plus quantitative mais impose une mesure très précise des grandeurs (P, T..) ce qui n'a pas été le cas dans cette étude.

Les modèles théoriques du frittage sous charge ont été dérivés dans un premier temps d'études de la cinétique du frittage naturel dans lesquelles on a introduit l'expression de la pression extérieure en plus de celle de la tension superficielle. Cette approche théorique nécessite trois hypothèses : sur la

morphologie de l'échantillon (forme et taille des grains et des pores), sur le calcul de la contrainte exercée (reliée à la pression appliquée) et enfin sur les mécanismes de déformation de la matière mis en jeu.

La seconde génération de modèles s'inspire des études de déformation à chaud, laissant la morphologie au second plan au profit de la déformation. Ces études se font dans des conditions, de contrainte et de température, qui devraient permettre d'atteindre un régime stationnaire de déformation, pour cela les auteurs sont conduits à faire des hypothèses simplificatrices qui ne permettent plus d'intégrer les équations cinétiques dans tout le domaine de densification.

Du fait de l'imprécision sur la pression appliquée nous n'avons pu étudier que les modèles de première espèce qui donnent des équations cinétiques intégrables. Leur comparaison pendant le palier de pression et de température, a été faite de façon graphique en modifiant les axes X et Y de façon à ce que la courbe théorique donnée par le modèle à vérifier devienne une droite. La représentation, dans cet espace, de la courbe expérimentale nous donne les paramètres d'ajustement, les coefficients de la droite en question. Dans la plupart des cas la courbe est seulement linéaire dans un certain intervalle qui a été déterminé de façon visuelle. Les valeurs des viscosités calculées semblent varier de façon incohérente, et la comparaison entre les cinq modèles étudiés (MURRAY, SKOROKHOD, SCHOLZ et les deux modèles de KOVALCHENKO) ne permet pas de dire que l'un d'entre eux est mieux vérifié que les autres.

La recherche du coefficient n des modèles de déformation n'a pas donné de résultats cohérents du fait de l'imprécision sur la pression.

Les conditions expérimentales nécessaires pour vérifier ces équations nous paraissent souvent contraignantes pour l'expérimentateur, et conduisent à négliger les phénomènes qui se passent lors des transitoires de température ou de pression, et avec des mélanges hétérogènes. Or comme toutes les étapes de "l'histoire" de l'échantillon, les programmations respectives de ces grandeurs ont un rôle fondamental sur les propriétés d'usage ultérieures des céramiques considérées, cela nous semble une limitation que notre méthode graphique nous permet d'éviter.

71214-Une technique à améliorer.

Si nous avons bien maîtrisé la programmation de température et son rôle, par contre dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas résolu le contrôle précis d'une variable fondamentale du système : la pression appliquée, notamment du fait des forces de frottement. Des modifications sont en cours sur notre presse, la commande informatisée de notre presse, qui devraient améliorer sensiblement la précision des résultats (notamment la mesure et la régulation de la force réellement appliquée aux poinçons) tout en facilitant le contrôle et la régulation des cycles de traitement.

7122-La protection chimique de l'échantillon.

Les essais de compression à chaud, de produits à base de bore, dans un matrice de graphite revêtue ou non avec une couche métallique, comme le tantale, se sont soldés par des échecs. Le nitrure de bore hexagonal BN est par contre une très bonne barrière chimique s'opposant à l'interdiffusion du bore de l'échantillon et du carbone de la matrice, à condition qu'il forme une barrière étanche de façon à éviter les ponts de diffusion. Nous avons utilisé une feuille de tantale pour isoler l'échantillon à comprimer de la poudre de nitrure de bore. Mais la présence d'un eutectique B-TaB₂ à 2000°C, limite son utilisation au bore et au sous oxyde qui se frittent en deçà de cette température.

7123-Le sous oxyde de bore.

71231-Le frittage sous charge réactif du sous oxyde de bore.

La variation de la cinétique de densification en fonction de la température $(dD/dt)/D=f(T)$ lors du frittage réactif du sous oxyde B₁₂O₂ révèle trois

étapes successives parfaitement séparées : réarrangement des particules à la fusion de l'anhydride (vers 300°C), réaction avec une phase liquide (vers 1000°C-1400°C), et frittage proprement dit à partir de 1800°C.

Le bilan en volume des phases en présence lors de la montée en température montre que les fortes pressions favorisent la diffusion du B_2O_3 liquide dans la porosité laissée par le squelette de bore amorphe, il la remplit aux deux tiers environ à 20MPa et aux trois quarts à 29MPa, ce qui a une influence directe sur la qualité du mélange avant la réaction et donc l'homogénéité du produit final. Le pic de la réaction se décompose en trois pics : les deux premiers semblent se déplacer avec la pression et avec le type de mélange, le troisième non.

71232-Le frittage sous charge de la poudre de sous oxyde.

Le frittage sous charge direct de la poudre de sous oxyde est possible mais n'a pas été publié jusqu'à présent, il impose la préparation préalable de ce composé, ce que nous avons fait en réduisant de l'oxyde de zinc ZnO par du bore. Les courbes de densification ne montrent aucune variation de densité avant le frittage proprement dit qui débute assez tôt, vers 1500°C environ. Vraisemblablement à cause du zinc résiduel, le sous oxyde en poudre se fritte à plus basse température, et plus facilement que celui obtenu par frittage réactif. Mais la différence entre ces deux types d'échantillons ne s'arrête pas là, elle se retrouve dans la plupart des propriétés étudiées.

71233-La phase $B_{12}O_2$.

Le spectre de diffraction X du sous oxyde fait apparaître l'existence d'une phase amorphe, sous forme de pics larges dont les angles de diffraction semblent stables d'un échantillon à l'autre, leurs faibles variations n'ont pas pu être corrélées aux teneurs. Pour les comprimés à chaud cette phase amorphe a des paramètres plus constants, elle est plus intense pour les échantillons frittés à haute qu'à basse température, plus intense pour le sous oxyde préparé en frittage réactif à partir du bore alpha qu'à partir du bore amorphe.

En considérant son absorption infrarouge et ses paramètres de maille, et en accord avec la littérature, il nous semble que le contenu stoechiométrique de la phase $B_{12}O_2$ varie peu. Mais c'est en contradiction avec nos dosages chimiques. Nous pensions pouvoir expliquer les écarts stoechiométriques de part et d'autre de cette teneur, par l'existence de bore amorphe et d'un sous oxyde amorphe. Ce dernier apparaissant comme le bore amorphe, sous forme d'un empilement désordonné de B_{12} , qui seraient dans ce cas reliés par des atomes d'oxygène, plus nombreux que le rapport atomique de 2 à 12. Ce genre de phase donnerait des pics de diffraction larges. Mais nos résultats ne permettent ni de confirmer ni d'infirmer cette hypothèse.

71234-Les propriétés du sous oxyde.

Nous avons vu que la poudre de sous oxyde comprimée à chaud se frittait mieux et à plus basse température, qu'elle donnait des échantillons mieux cristallisés que ceux préparés par frittage réactif, les autres propriétés physiques étudiées confirment cette différence : les premiers sont moins oxydables, ont une diffusivité thermique bien plus élevée, et semblent moins fragiles que les derniers.

L'utilisation du sous oxyde comme outil de coupe ne semble pas possible. L'échantillon obtenu par compression réactive s'est cassé dès le début de l'essai, et l'échantillon obtenu à partir de la poudre de $B_{12}O_2$, s'est usé rapidement en fondant et en dégageant des étincelles sans opérer d'usinage.

Nous n'avons pu comparer la stabilité des deux types de comprimés à chaud, mais la stabilité de notre poudre paraît bien meilleure que celle de comprimés obtenus dans la littérature par frittage réactif.

Il apparaît donc que la présence de métaux modifie considérablement l'équilibre bore/oxygène c'est à dire : la stabilité du sous oxyde de bore et l'oxydabilité du bore, comme le montre par ailleurs la synthèse de JEAN-BLAIN

ou l'oxydation du bore en sous oxyde par RIZZO à 1300°C, ce rôle mal maîtrisé explique les variations tant des synthèses possibles que des propriétés de la phase.

7124-Le bore élémentaire massif.

71241-Le frittage sous charge du bore.

Nous avons étudié la densification des trois types de bore : bore amorphe et bore rhomboédrique alpha et bêta.

Le bore rhomboédrique alpha se transforme à 20 MPa en bore bêta entre 1300°C et 1650°C, c'est à dire à une température supérieure aux 1200°C donnés dans la littérature pour le changement de phase sans pression. Le frittage commence au delà de 1800°C. Comme de plus cette température de début de frittage diminue avec la pression, il serait intéressant de tenter de fritter sous charge du bore alpha sous sa forme alpha à très forte pression, mais notre technologie ne nous le permet pas.

Lors de la densification du bore amorphe on observe différents phénomènes, vers 400°C, la fusion de B_2O_3 présent à la surface des grains qui entraîne une lubrification de ces derniers qui conduit à une légère densification, et la cristallisation en bore bêta entre 1000°C et 1400°C. L'étude de diffraction X confirme la présence d'oxygène qui se transforme lors de la compression à chaud en sous oxyde de bore. Le pic de recristallisation semble se décomposer en deux pics différents peut être dus à l'existence d'une phase intermédiaire, mais nos résultats qualitatifs ne nous permettent pas de l'affirmer. La densification proprement dite débute vers 1500°C c'est à dire bien plus bas que le bore alpha.

Le bore amorphe utilisé est partiellement cristallisé en bore bêta et contient des impuretés cristallisées dont nous n'avons pas pu déterminer la nature, sa pureté n'est en effet que de 95%. Ces impuretés, lorsqu'elles sont volatiles, entraînent de nombreux accidents de moindre importance sur les courbes de densification. Ces accidents et ces impuretés ne se retrouvent pas lors de la compression à chaud de bore alpha.

La courbe de densification du bore bêta révèle aussi des accidents parmi lesquels vraisemblablement la cristallisation d'une partie amorphe vers 1250°C.

Les paramètres du bore bêta, préparé à partir du bore amorphe, très impur, ne semblent pas évoluer avec la température alors qu'à partir du bore alpha le volume de la maille passe de 2473,4 à 2468,7, mais pour un intervalle de température balayé plus large. Cela pourrait s'expliquer par le départ dans le bore alpha, d'impuretés volatiles, rappelons que celui ci est surtout contaminé en brome et en oxygène.

71242-Relation pureté/propriétés du bore bêta.

Que ce soit pour le sous oxyde ou pour le bore élémentaire, on a donc établi le rôle important des impuretés sur l'aptitude au frittage et sur les propriétés. Nous avons étudié le rôle du taux en impuretés, parfaitement déterminé par spectrométrie de masse à étincelles, sur les propriétés mécaniques (microdureté KNOOP) et électriques (résistivité et coefficient thermoélectrique de SEEBECK), dans le cas du bore massif obtenu soit par dépôt en phase vapeur soit par fusion.

Bien qu'une conclusion soit difficile à tirer à partir du petit nombre d'échantillons mesurés, la microdureté KNOOP du bore bêta paraît dépendre plus du mode de préparation que de la grosseur des grains. Pour des échantillons préparés dans des conditions identiques, nous avons montré que la dureté augmente régulièrement avec le taux en impuretés. La droite obtenue pour les dépôts en phase vapeur a une pente six fois plus grande que celle des échantillons fondus, et ces droites se coupent sur l'axe 0% d'impuretés, laissant supposer l'existence d'une dureté intrinsèque du bore pur quelle que soit la méthode préparative, de l'ordre de $HK_{200} = 2320 \text{ kg.mm}^{-2}$.

Pour les grains de taille supérieure à un micron, la taille n'affecte pas la résistivité électrique, le logarithme (\log_{10}) de la résistivité évolue alors presque linéairement en fonction de la teneur en impuretés : de $30 \cdot 10^{-5}$ à $10^{-5} \Omega \text{cm}$ quand la concentration totale des impuretés passe de moins de 1000 ppm à près de 15000 ppm. Par contre en dessous du micron, c'est à dire pour des échantillons déposés en phase vapeur, elle devient anormalement faible.

Par contre la vitesse du son dans du bore comprimé à chaud varie de 9480 m/s à 15000 m/s, ces diverses valeurs ne dépendant apparemment que de la porosité et pas de la pureté.

72-Nouvelles méthodes et informatique.

721-Les limites des travaux théoriques sur le frittage sous charge.

L'étude du frittage sous charge montre certaines limitations d'ordre expérimentales et théoriques. La rétroaction de l'analyse théorique sur l'expérimentation est très forte au point que la plupart des chercheurs ont été conduits à s'éloigner des conditions réelles et courantes pour lesquelles la théorie devrait justement apporter des éclaircissements. Laissant comme seule issue aux opérations industrielles : le tâtonnement. Cette rétroaction prend des formes diverses :

- * obtenir des poudres sphériques pour se rapprocher des hypothèses de certains modèles.

- * choisir certains composés qui présentent un mécanisme simple de déformation (diffusion ionique par exemple).

- * mesurer la granulométrie après des efforts, souvent vains, de dispersion dans un liquide, alors que dans la réalité l'agglomération joue sur la densification.

- * fixer tous les paramètres (pression, température..) pour vérifier une équation, alors que l'on peut trouver des informations dans des régimes transitoires qui eux mêmes apportent de nouvelles propriétés : montée rapide en pression ou en température..

Ces limitations n'ont pas été dépassées dans le cadre de cette étude, mais une voie semble s'ouvrir qu'il conviendrait d'explorer plus à fond, ce devrait être l'objet de travaux à venir. Ils conduiraient à étudier des produits plus courants, à mettre en place le pilotage de la presse à chaud par un ordinateur, et à optimiser et généraliser les logiciels de traitement informatique. Quelques réflexions d'ordre général viennent à l'esprit.

722-Les approches théoriques sont souvent restrictives.

Si l'on considère un phénomène physique quelconque se produisant au cours du temps, et les grandeurs susceptibles de le caractériser, en supposant que celles ci soient mesurables on obtient une courbe dans un hyper espace qui a autant de composantes que de grandeurs nécessaires pour le caractériser.

Certaines grandeurs sont des grandeurs d'entrée (de commande) que l'expérimentateur peut fixer de façon plus ou moins libre, d'autres en sont la conséquence. Parmi ces dernières certaines sont mesurables plus ou moins directement, d'autres non.

7221-L'expérimentation.

Le but de l'expérimentation scientifique est de réduire le nombre des dimensions (variables de commande surtout), de décrire le plus simplement le phénomène, sa représentation et de permettre la généralisation. Différentes méthodes y contribuent.

- 1) éliminer les grandeurs non significatives (= choisir les grandeurs significatives) parmi les grandeurs physiques qui sont les plus immédiates, dans notre cas le temps, la température, la pression et la densité.

2) de se fixer un protocole opératoire strict permettant de maintenir fixé tous les paramètres, même des paramètres ignorés, dans ce cas la généralisation du phénomène étudié est hasardeuse puisque le rôle de certaines grandeurs, peut être fondamentales, est négligé.

7222-La modélisation.

La modélisation partant en général de l'hypothèse que l'on peut décrire le phénomène à partir de mécanismes élémentaires conduit à une formulation reliant tous les paramètres physiques jugés significatifs. Quand ces variables sont nombreuses, la forme du modèle contient plusieurs coefficients que l'on ajuste pour que l'équation du modèle "colle" le mieux possible avec les valeurs expérimentales. Dans le cas le plus favorable ces coefficients accèdent au rang de grandeur physique. Nous avons montré comment dans le cas particulier du frittage la liberté de fixer les coefficients rend toutes les équations cinétiques équivalentes.

Si l'on considère l'hyper-espace défini par des axes représentant chacune de ces grandeurs l'équation en question est celle d'une surface. Les phénomènes irréversibles peuvent contraindre à parcourir cette surface selon certains itinéraires, parallèles au temps, nous n'avons envisagé que ceux là. Sans pouvoir dire si le champ des possibles est ou non une surface, l'expérimentateur est conduit, dans une expérience, à ne faire varier aucun des paramètres de commande et à suivre l'évolution des autres au cours du temps par exemple. Par contre, d'une expérimentation à l'autre il fait varier la valeur d'un paramètre de commande, comme la pression du palier ou la température. Nous avons souligné que jusqu'à présent les expérimentateurs travaillaient systématiquement à pression et à température constante. Ce qui revient à parcourir la surface citée au dessus le long de chemins dans des plans orthogonaux aux axes P et T. En règle générale on est conduit à travailler le long d'axes orthogonaux à toutes les grandeurs d'entrée et parallèlement à l'une d'elle, nécessairement le temps si celui ci intervient.

7223-Une méthode souffrant de certaines limitations.

* Dès que le nombre des grandeurs descriptives augmente, il devient difficile de les calculer directement, si elles deviennent des paramètres d'ajustement la vérification du modèle est le plus souvent bonne.

* On ne sait pas bien modéliser lorsque plusieurs phénomènes sont simultanés, concurrentiels ou non, pouvant avoir des effets de synergie. On est alors souvent conduit à séparer le champ expérimental en zones où tel phénomène est limitant, majoritaire.

* Les modèles locaux sont désarticulés entre eux alors que dans les zones de recouvrement des phénomènes importants peuvent se produire.

* Cette approche enfin fixe souvent strictement la programmation des variables de commande.

723-L'informatique peut bouleverser les approches expérimentales.

L'utilisation de calculateurs tant pour le pilotage des expérimentations que pour l'acquisition des données peut modifier l'approche scientifique.

7231-Deux directions possibles pour l'informatique.

En caricaturant un peu, deux voies opposées s'ouvrent pour l'informatique répartie, nous laisserons de côté les grands systèmes de simulation.

La première voie est la première explorée, c'est une informatique fermée autour d'une technique d'investigation, définie par les constructeurs elle est figée autour d'un matériel, c'est une boîte noire sur laquelle l'utilisateur ne peut pas jouer, il n'en maîtrise aucune étape. On peut donner comme exemple le granulomètre à laser qui donne une répartition de la taille des grains à partir de la diffraction d'un rayon laser. Le traitement du signal

prend comme hypothèse que les grains sont sphériques, le résultat est faux si ceux ci se présentent sous forme de batonnets ou de plaques comme c'est souvent le cas. La seconde voie, que nous essayons de définir, est une voie plus ouverte.

7232-Trois niveaux peuvent être touchés par l'informatique répartie.

72321-Le pilotage des expérimentations.

Le pilotage par ordinateur permet de travailler hors des domaines où toutes les grandeurs sont gardées constantes, les plans expérimentaux cités au dessus ne sont plus obligatoirement orthogonaux aux axes des grandeurs d'entrée, ils ne sont même plus toujours des plans. On peut travailler à vitesse de montée en température constante ou selon un autre protocole de chauffe, qui maintient par exemple une vitesse de densification constante. La seule nécessité impérieuse est que le chemin expérimental suivi soit univoque et reproductible. On n'est plus contraint d'isoler les grandeurs de façon statique, on peut même expérimenter diverses combinaisons de celles ci, de façon dynamique. Cela peut conduire dans notre cas à des produits totalement différents au niveau des phases obtenues, des impuretés présentes, des contraintes résiduelles, de la taille des grains ... ce qui ne manquera pas de jouer sur les propriétés d'usage.

72322-L'acquisition de données.

Par ailleurs l'acquisition de données délivre de nombreuses informations précises et à coût pratiquement nul une fois le matériel implanté. Les entrées analogiques sur une centrale de mesures sont souvent au minimum au nombre de 10 ou 20 et leur coût s'effondre chaque jour. Alors qu'auparavant l'expérimentateur était conduit à valoriser le moindre indice pour valider telle ou telle hypothèse théorique, le problème va être de dominer un flux important d'informations et de les utiliser au mieux.

Dans le travail du chercheur, qui doit sans cesse extraire l'information hors du bruit expérimental, le moment de ce choix pourra être déplacé. Mieux encore, si il est à la tête d'informations dans tout le champ expérimental il devra plutôt justifier le rejet des informations jugées non significatives, plutôt que de justifier le choix des informations significatives. Ce choix ne se fera plus sur la docilité de la matière à suivre tel ou tel modèle théorique mais sur la régularité de tel ou tel phénomène, de tel ou tel accident.

72323-Le traitement et la manipulation des données.

Il faut donc pouvoir manipuler des informations même si elles ne sont pas formalisées, il faut en effet donner au phénomène non formalisé le même statut que celui qui l'est. Certaines informations seront des mesures, d'autres pourront n'être que qualitatives (couleur, aspect d'échantillons par exemple).

Pour les mesures nous avons vu l'importance des approches graphiques, que permet aussi l'informatique, et de la représentation de tout ou d'une partie du champ expérimental, sans que soit nécessaire tel ou tel a priori sur la forme de ces courbes expérimentales. La recherche d'une formule empirique ou provenant d'un modèle théorique se comprend alors comme la recherche de l'équation d'une surface qui ausculte le mieux possible le faisceau des courbes expérimentales, c'est la généralisation à trois dimensions de ce que nous avons fait : on modifie les axes de façon à rendre plane la zone de régularité. On peut même travailler sur des données dérivées sans avoir besoin d'intégrer certaines équations différentielles.

7233-Une nouvelle démarche expérimentale ?

72331-Aide dans le choix des paramètres expérimentaux.

On peut ainsi définir une nouvelle approche expérimentale. L'expérimentateur fixe un protocole expérimental strict sans être contraint à tenir fixe tous les paramètres, il doit cependant les faire varier de façon identique pour toute la série des expérimentations. Il fait varier d'une expérimentation à l'autre, un paramètre ou une programmation des paramètres seulement. Il peut ensuite représenter ses courbes expérimentales dans un espace à trois dimensions dont l'une est la variable que l'on vient de faire varier. Le choix des axes a une grande importance, mais l'infographie doit permettre une totale liberté, on ne se limite pas à des axes simples mais on peut représenter toute fonction (dérivée log ..). Plusieurs types de représentations peuvent être nécessaires pour révéler différents types de phénomènes, nous avons vu la dérivée de la densité qui met en évidence les impuretés et les réactions, le bilan en volume l'occupation de la porosité ...

Le traitement au fur et à mesure des données expérimentales devrait permettre de mieux situer les régularités et singularités des phénomènes. Par exemple si dans un domaine particulier une des grandeurs varie rapidement il faudra multiplier les expérimentations dans ce domaine, si il y a discontinuité c'est la preuve que l'existence d'une grandeur a été négligée à tort.

L'approche permettra avant tout de tirer des conclusions dans l'espace décrit par l'expérience. En permettant de le repérer, de cartographier un espace accessible à l'expérience on pourra définir une meilleure stratégie expérimentale. On pourrait ainsi définir de véritables itinéraires expérimentaux qui permettraient d'éviter tel ou tel phénomène. Dans notre cas précis la programmation respective de la pression et de la température pourrait favoriser tel départ d'impureté ou changement de phase etc..

Pour ce qui est des généralisations hors de l'espace décrit par l'expérience on est conduit à extrapoler les surfaces mise en évidence, en supposant qu'elle aient un degré de régularité suffisant, mais n'est-ce pas ce que l'on a toujours fait avec les modèles théoriques utilisés hors de leurs conditions de validité ? Ce qu'une certaine paresse de l'esprit conduisait à faire, devient plus conscient.

72332-La méthode englobe les méthodes précédentes.

La forme sous laquelle se présente les données nous permet de faire le même type d'approche qu'auparavant avec les modèles, plus bien d'autres. Au lieu de simuler les données réelles avec un modèle et de situer le domaine de ressemblance, on sera plus conduit à traiter toutes les données expérimentales, de modifier les axes de la représentation pour éventuellement leur donner la forme d'une droite, les inscrire dans un plan, le choix des axes sera donné par les modèles. Ce n'est pas le modèle qui se rapproche de l'expérimentation mais l'inverse : les données que l'on traite de façon à les rapprocher du modèle, cela permet en outre de mettre en évidence la forme de l'écart entre les phénomènes réels et la théorie et donc de la nature de cet écart : bruit, phénomène parasite ou inexpliqué, variation d'un paramètre expérimental ..

72333-Préserver la richesse des informations.

La présentation des données expérimentales doit aussi évoluer. En effet nous sommes encore aux débuts de la modélisation et de l'informatique, comme le prouvent de nombreuses publications dans lesquelles on cherche trop souvent à faire rentrer de nombreuses informations dans un seul coefficient, ce que l'on gagne en clarté on le perd en informations disponibles pour le lecteur, les hypothèses simplificatrices étant souvent passées sous silence. La possibilité d'expertise est alors complètement impossible, celui qui publie ne se trouve que devant sa propre conscience, mais plus grave encore son travail est un aboutissement plus qu'une ouverture. Une nouvelle morale expérimentale devrait

pouvoir se développer : mettre en évidence de façon graphique toutes les données expérimentales même celles qui n'entrent pas dans le modèle, le lecteur pourra peut être leur donner une interprétation.

Par ailleurs on sera conduit à échanger des données expérimentales plus ou moins brutes, la télé informatique s'y prêtant fort bien de façon à aider les généralisations, les confrontations.

72334-L'apport des approches graphiques pour les données qualitatives.

Hors des variables principales d'autres informations peuvent être disponibles et lever certaines ambiguïtés, une représentation en couleur permettrait, dans certains cas, de faire apparaître ce type d'information sur la courbe expérimentale. Si l'on décèle par exemple à un certain moment un dégagement gazeux dans l'enceinte, la période correspondante de la courbe expérimentale peut être indiquée d'une autre couleur, le lien avec les pics sur la courbe dérivée permettrait peut être de donner la nature du phénomène. On peut dire qu'un écran graphique couleur permet la représentation de 3,5 dimensions, 3 dimensions quantitatives plus une dimension qualitative ou semi-quantitative. Cette dernière dimension apportée par la couleur permettrait de valoriser au mieux les indices fournis par la mesure d'autres phénomènes connexes ou des observations qualitatives qui trouveraient alors dans la représentation consciente de l'expérimentateur le même statut que les données mesurables.

724-Les logiciels graphiques à développer.

Si la partie expérimentale est en passe d'être résolue, c'est le traitement des données dans l'esprit que nous venons de donner qui va devenir le goulot d'étranglement. Il faudra rapidement disposer de logiciels souples permettant de faire des traitements simples sur les données, ce problème peut être envisagé à plusieurs niveaux : logiciels d'utilitaires, progiciels, mais mieux encore au niveau d'un langage évolué. La structure et la philosophie du langage APL s'y prête bien. Un certain nombre de fonctions pourraient être rajoutées, des fonctions sur les données (dérivées, transformées diverses, déconvolution...) et des fonctions graphiques (représentation dans le plan et dans l'espace...). Ce langage à l'origine était adapté au traitement de données "ponctuelles" et de calcul matriciel. Son élargissement récent vers le graphique mais surtout avec les tableaux généralisés, qui permettent de manipuler simultanément des données de structures différentes, est une tendance qui recoupe nos considérations. Encore faudrait il aborder le problème avec un niveau de généralisation suffisant ce qui ne peut être du domaine de l'expérimentateur spécialisé.

725-Conclusion

En conclusion l'utilisation de l'informatique peut considérablement modifier l'approche expérimentale et théorique, en libérant l'expérimentateur de certaines contraintes lui permettant de mieux se rapprocher de conditions naturelles ou industrielles, et d'étudier des phénomènes se produisant dans ces conditions, au lieu de définir des conditions différentes compatibles avec la modélisation. Ces méthodes vont simplifier les méthodes classiques et surtout les englober. Si la méthode classique est adaptée à un certain nombre de phénomènes dépendants d'un petit nombre de grandeurs, elle trouve ses limites dans la plupart des autres cas.

Une telle méthode de "Manipulation de Données Assistée par Ordinateur" doit pouvoir se développer, sans préjuger des usages qui en seront faits elle doit préserver le plus loin possible la globalité et l'intégralité de l'information expérimentale.

Nous avons évoqué les phénomènes irréversibles décrits en fonction du temps, pour d'autres types de recherches une approche analogue devrait être trouvée.

ANNEXES

ANNEXE 1 - Prise en compte du fluage et de la dilatation des poinçons en graphite.

La plupart des auteurs ont calculé les cinétiques de frittage sous charge en palier de pression et de température. Si l'on veut recalculer la densité depuis le départ à la température ambiante, il faut prendre en compte le fluage des poinçons en graphite dû à la pression et ses variations, ainsi que la dilatation due aux variations de température.

A1.1-Le problème du fluage des poinçons en graphite.

Le fluage ne se produit pas sur des barreaux isolés mais sur un système plus complexe de poinçons glissant à l'intérieur d'une matrice. Comme il est difficile, voire impossible, de faire des mesures de pression in situ, surtout dans les conditions de température utilisées, et que de plus même l'utilisation d'un blanc, à densification nulle, ne simule pas les conditions de la cinétique de densification, c'est à dire la vitesse de déplacement des poinçons et le rôle des forces de frottement (dans la matrice, les passages étanches et le vérin), nous ne pouvons pas connaître la valeur réelle du fluage et de la pression exercée sur l'échantillon.

La difficulté de ce calcul a été évitée par la plupart des auteurs qui travaillent sur le palier de pression et de température (R366). Certains auteurs travaillent comme nous (R159) (R160) et rencontrent les mêmes problèmes, mais sans les mettre en évidence.

Nous avons mesuré le retrait des poinçons pour différentes températures et changements de pression, de façon à calculer les valeurs de retrait pour toutes les températures (figures A1a & b). La figure A1a donne le retrait à 2050°C des poinçons pour différentes pressions finales en partant de la même pression initiale : 10 MPa. La figure A1b donne les mêmes données expérimentales avec une représentation différente, pour différents instants après la mise en pression, en fonction de cette pression, représentation où l'on obtient sensiblement une droite qui passe par 16,5 MPa et non 10 MPa comme on pourrait s'y attendre.

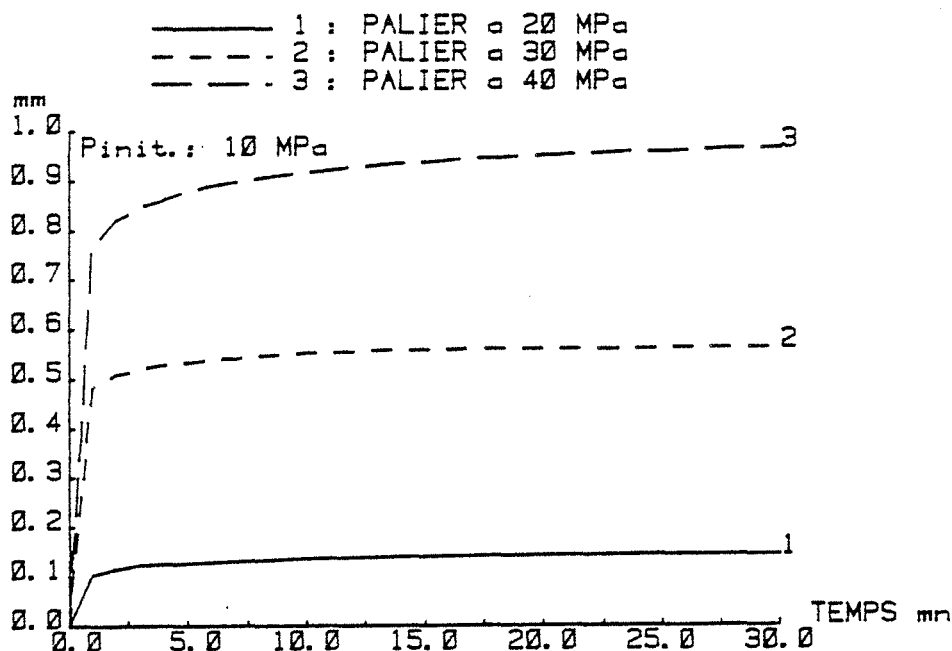


Figure A1a : Retrait des poinçons de graphite

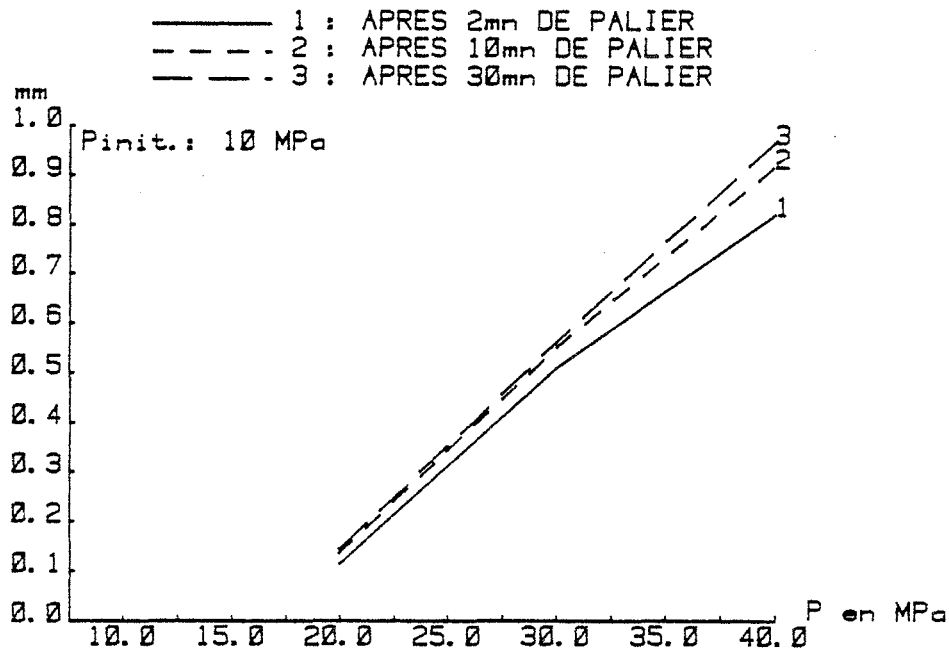


Figure A1b : Retrait des poinçons à différents instants.

Le retrait du graphite n'est pas reproductible, et tant s'en faut, d'une compression à l'autre, il dépend de l'histoire précédente des barreaux de graphite, mais après 4 à 5 essais son comportement semble se stabiliser (R366). Si l'on considère la courbe de fluage on peut isoler deux étapes :

- * la première, le fluage primaire jusqu'à 10 minutes est peu reproductible, ce dernier dépend des cycles auxquels les poinçons ont été soumis antérieurement,

- * par contre la seconde partie, fluage secondaire, est plus reproductible et ne paraît dépendre que de la température et de la pression. La frontière de 10 minutes est un artifice de calcul permettant de les séparer.

Ce que nous appelons le fluage primaire, $F_1(10, T, P_a)$, semble d'autant plus important que la température est basse, ce qui est cohérent avec le fait que les propriétés mécaniques du graphite et principalement pour ce qui nous intéresse la résistance à la compression augmente avec la température.

Le fluage secondaire, $F_2(t, T, P_a)$, ou supposé tel après 10 minutes de compression, dépend plus fortement de la température (voir figure A1c), mais a un comportement inverse du précédent : pour des températures relativement faibles de l'ordre de 1500°C le fluage secondaire est faible et dépend peu de la pression exercée. Par contre vers les plus hautes températures, et surtout au delà de 2000°C , le fluage secondaire devient très important et de l'ordre de quatre fois plus important à 40 MPa qu'à 30 MPa.

A1.2-Prise en compte dans le calcul.

En plus de ces considérations qualitatives il faut trouver un moyen de prévoir pour une température quelconque la contribution du retrait des poinçons, principalement pour suivre la fin de la densification. La figure A1b nous a fait choisir pour le fluage primaire la formule suivante :

$$F_1(10, T_0, P) = (P_f - P_i - 6,5) \cdot 4,25 \cdot 10^{-3} \cdot F_2(10, T_0, 40) \quad (\text{E A.1})$$

$F_2(t, T, 40)$ est représenté par un faisceau de 4 courbes types (fig.A1c), pour 4 températures nous pouvons recalculer par interpolation parabolique une courbe faisant partie de ce faisceau, pour n'importe quelle température, sans qu'aucune formulation numérique de ce phénomène ne puisse être mise au point. Du fait que la dernière partie de la courbe est relativement reproductible, nous avons une bonne précision sur les valeurs données en fin de compression.

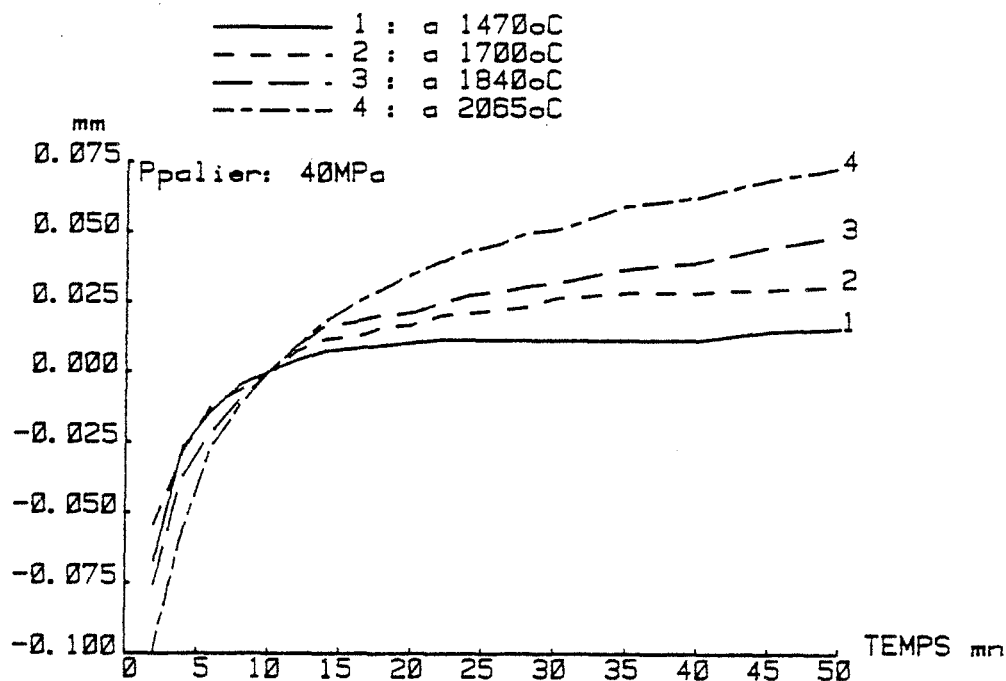


Figure A1c : Fluage secondaire des poinçons en graphite.

Le manque de reproductibilité du fluage primaire introduit une erreur sur les valeurs données, principalement quand on recalcule le retrait de l'échantillon avant la mise en pression nominale, pendant la montée en température. L'erreur relative sur la porosité est assez faible, pendant cette étape, pour être négligée (voir calcul d'incertitude Annexe 2).

Le fluage secondaire des poinçons en graphite joue un rôle, mais seulement sur le second ordre. Il doit être pris en compte pour la comparaison entre des modèles, en fin de compression quand la densification de la pastille se ralentit. Par contre il est justifié de le négliger et simplifier les calculs, si le but est seulement de connaître le comportement d'un produit.

Une fois l'étalonnage fait, on peut recalculer à tout instant la variation de la hauteur de la pastille quelque soit la pression et la température, à la limite près que les coefficients de dilatation et de compression soient supposés les mêmes pour la pastille et pour un "blanc" mesuré avec une pastille de graphite. Là aussi l'erreur introduite joue sur le second ordre.

A1.3-Dilatation des poinçons.

L'équivalence entre la température du centre de la matrice et la dilatation des poinçons n'est bonne que dans un palier à cause du temps nécessaire à l'établissement du profil de température dans les poinçons, en aucun cas cette relation n'est linéaire. Nous avons tracé une courbe moyenne entre différentes valeurs mesurées à vitesse de montée en température identique (figure A1d)

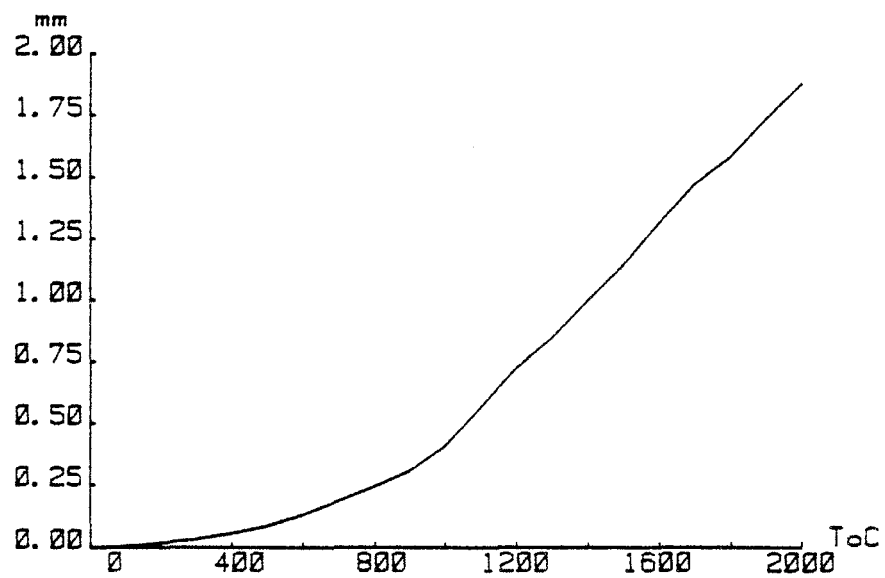


Figure A1d : Dilatation des poinçons en graphite.

ANNEXE 2 - Compression à chaud : calcul de la porosité, entrée des données et incertitudes sur les résultats.

Nous avons vu au chapitre 33 comment l'on pouvait recalculer la densité a posteriori. Une compression est ainsi représentée par les quatre grandeurs : temps, température, pression et densité qui sont des données mesurées ou calculées directement à partir de la compression, il s'agit d'une courbe dans un espace à 4 dimensions.

A2.1-Calcul des grandeurs dérivées de la densité.

A2.11-Calcul de la densité quand la masse de l'échantillon varie.

Si l'on veut faire intervenir la perte de masse il faut pouvoir donner l'expression de la masse en fonction du temps $M(t)$:

$$D(t) = \frac{D_f \cdot L_f}{M_f} \cdot \frac{M(t)}{L(t)} \quad (\text{E A.2})$$

A2.12-Calcul de la déformation .

On peut remarquer qu'en dérivant l'équation (E 3.4) on obtient (R14) :

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{dD}{dt} = - \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dt} = - \frac{1}{(1-Q)} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (\text{E A.3})$$

qui est égal à la vitesse de distorsion ce qui permet d'utiliser sans autre calcul la courbe dL/L , mais les comparaisons nécessitent en général de recalculer D la densité relative pour pouvoir travailler à densification identique (voir §5461).

Dans le cas de l'utilisation d'une barrière de diffusion subissant un retrait, la section de l'échantillon n'est pas rigoureusement constante au cours du temps, mais cela n'a pas d'importance puisque nous calculons la densité à partir de l'échantillon final et non à partir des mesures de la poudre de départ, et que cette variation se produit principalement en début de compression. L'erreur porte alors sur la densité calculée au début de la compression, l'erreur relative sur le calcul de la porosité est assez faible. Par contre dans l'étape finale de densification notre hypothèse se trouve vérifiée. La forme finale de l'échantillon semble atteinte très rapidement à l'exception bien sûr de sa hauteur qui varie.

Une autre méthode de calcul est possible (R15), elle consiste à utiliser comme départ du calcul la densité à vert de l'échantillon, même en utilisant un grand nombre d'essais cette méthode introduit une grande imprécision, elle pourrait permettre de calculer approximativement la densité pendant le déroulement de la compression.

A2.13-Calcul de la porosité Q .

Pour calculer la porosité nous devons entrer, comme donnée supplémentaire, la densité théorique. Quand nous ne l'avons pas déterminée expérimentalement sur la poudre après broyage de la pastille, nous l'avons calculée à partir des paramètres de maille tirés de l'affinement des clichés de diffraction X en faisant une hypothèse sur le nombre d'atomes par maille. Nous avons choisi les formulations théoriques en supposant qu'il n'y a pas d'écart par rapport à la stoechiométrie pour $B_{12}O_2$, TiB et TiB_2 . Pour le carbure de bore nous disposons d'une corrélation précise entre la stoechiométrie et les paramètres de

maille (R239) (R243), la densité théorique s'en déduit facilement. Quand il y a une réaction ou un changement de phase la densité théorique change, la porosité n'est alors pas définie dans l'intervalle de réaction.

$$* \text{ porosité} \quad : Q = 1 - \frac{D}{D_{th}} \quad (E A.4)$$

Pour des échantillons proches de la densité théorique, cette méthode manque de précision (§3334). Dans ces cas là il faut avoir recours à des méthodes précises tant pour déterminer la densité du produit que sa densité théorique, une détermination directe de la porosité par métallographie peut être envisagée, en complément. Même dans ces cas la précision est mauvaise, le polissage de céramiques fragiles entraîne l'arrachement de grains que l'on confond avec des pores, et le broyage introduit des pollutions métalliques plus lourdes, et une attaque chimique de ces dernières n'est jamais parfaitement sélective.

Nécessitant une hypothèse supplémentaire, la porosité est recalculée chaque fois que l'on en a besoin, et n'est pas mémorisée directement, contrairement à la densité. Nous pouvons lui donner des valeurs différentes lors de l'exploitation des résultats, ce paramètre peut jouer un rôle important pour l'affinement des modèles (§3334).

A2.2-Entrées des données.

Pour la température nous disposons de l'enregistrement de la température extérieure, mais nous utilisons aussi les valeurs lues dans l'axe avec le pyromètre à disparition de filament pour réajuster la courbe enregistrée. La première mesure ne représente en fait que grossièrement la seconde. Pour la pression nous opérons par palier, il nous suffit de repérer les moments de passage d'une pression à l'autre, la pression étant supposée constante entre ces changements.

Les données sont stockées en langage APL sous forme d'un tableau à 4 colonnes : temps, température, pression et densité qui sont des données mesurées ou calculées directement à partir de la compression. On note que les valeurs utilisées dans ce calcul sont discrètes alors que nous enregistrons en continu les différentes valeurs pendant la compression, ne disposant pas au moment de notre travail de couplage direct entre notre presse et l'ordinateur nous avons opéré manuellement cette discrétisation. Nous avons pris un point par minute sauf à certains moments où, l'un des paramètres variant assez rapidement, nous avons augmenté le nombre de points pris en compte. Chaque compression est représentée par plus d'une centaine de points ; mise en mémoire, elle peut être représentée comme sur la figure 3d.

Nous disposons donc des quatre grandeurs caractérisant la compression ; stockées sur disque, ces données sont accessibles à tout instant pour les différents calculs.

A2.3-Erreurs et incertitudes.

A2.31-Notation.

T : température d'essais.
 T_a : température ambiante.
P : résultante de la pression appliquée sur l'échantillon.
 L_{fa} : hauteur de l'échantillon, mesurée à l'ambiante (à température d'essai).
 L_t : hauteur de l'échantillon à l'instant t recalculée après densification.
 R_f : retrait de l'échantillon en fin de compression (à température d'essai).
 R_t : retrait de l'échantillon à l'instant t (à température d'essai).

$\alpha(T)$: coefficient de dilatation pour la température d'essai T.
 $M(T)$: module élastique de l'échantillon à la température T.
 $\alpha'(T)$: contribution de la dilatation des poinçons en graphite.
 F_1 : fluage primaire, à 10 mn, des poinçons en graphite ($F_1(10, T, P_a)$).
 F_2 : fluage secondaire des poinçons en graphite ($F_2(t, T, P_a)$).

D_{fa} : densité finale mesurée à la température ambiante.
 D_f : densité finale à la température T d'essais.
 D_t : densité à l'instant t, à la température T d'essais.
 D_{th} : densité théorique, à la température T d'essais.
 D_{tha} : densité théorique à la température ambiante.
 D_{rel} : densité relative à l'instant t et à la température T.
 Q : porosité.

A2.32-Simulation des données.

Pour mieux mettre en évidence les approximations et les incertitudes et suivre le calcul de la densité et la porosité nous avons visualisé ces différentes valeurs en fonction de l'évolution du temps, c'est à dire de la porosité.

La figure A2a montre les différentes valeurs des paramètres :

- * la température varie de 20 à 2000°C (courbe 3),
- * la pression de 20 à 40 MPa (courbe 2) et
- * le déplacement simulé de 0 à 20 mm (courbe 1),

ce qui conduit à une densité relative évoluant de 53 à 0%. Pour ce calcul nous avons pris une incertitude sur la densité meilleure que celle que nous avons calculée au §1132.

P = 20 MPa de 0 à 30 mn	puis 40 MPa de 30 à 60 mn
T_a = 20°C ± 1	T_{palier} = 2000°C de 30 à 60 mn ± 10°C
L_{fa} = 20 mm ± 0,2	L_t de 40 à 20 mm
R_f = 20 mm ± 0,005	R_t de 0 à 20 mm
D_{fa} = 2,600 g/cm ³ ± 0,005 (§262)	D_{tha} = 2,600 g/cm ³ ± 0,002
$\alpha(T)$ = 10 ⁻⁵ K ⁻¹	$M(T)$ = 10 ⁵ Pa

$\alpha'(T) \pm \alpha' \cdot 10^{-3}$, $F_1 \pm 0,3$ mm et $F_2 \pm 0,02$ mm sont les valeurs calculées après étalonnage.

D'après (R249) nous avons les valeurs suivantes pour le sous oxyde et le carbure de bore :

B_4C :	$\alpha(T) = 4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$M(T) = 3,9 \cdot 10^{10} Pa$
$B_{12}O_2$:	$\alpha(T) = 5,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$M(T) = 3,08 \cdot 10^{10} Pa$

à 100°C

D_{rel} varie de 53% à 100%

Q varie de 47% à 0%

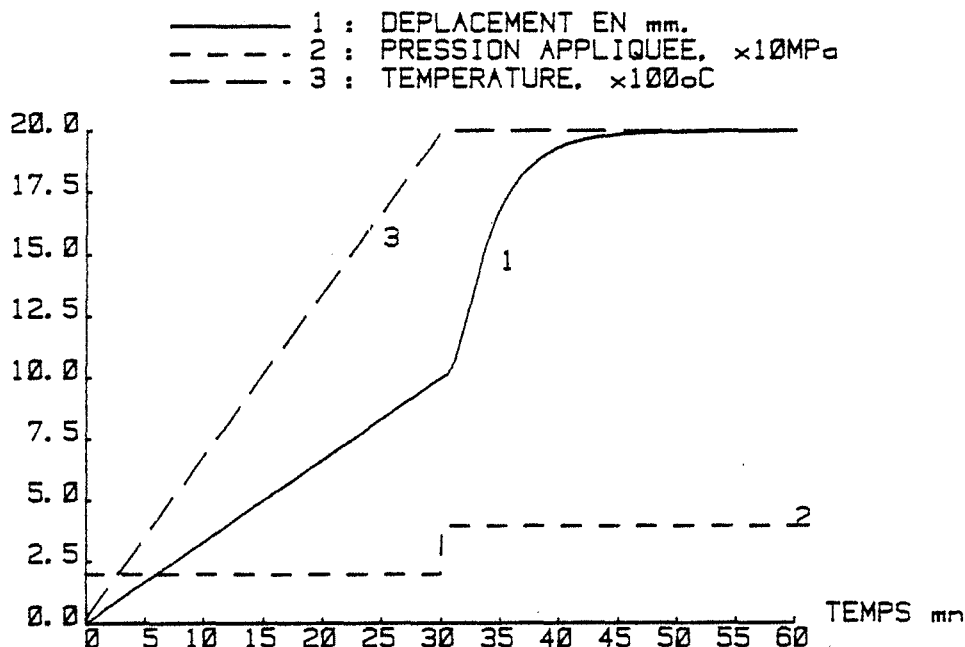


Figure A2a : Données simulées d'une compression.

A2.33-Erreurs systématiques.

La densité (absolue) est calculée par l'expression suivante :

$$D_t = \frac{D_f \cdot L_f}{L_t} = \frac{D_{fa} \cdot L_{fa}}{L_t} \cdot (1 - 2\alpha \cdot (T - T_a)) \quad (E A.5)$$

où la longueur de l'échantillon L_t prend la forme suivante :

$$L_t = L_{fa} + R_f - R_t + L_{fa} \cdot \alpha \cdot (T - T_a) + \frac{L_{fa} \cdot P}{M} - \alpha' + F_1 + F_2 \quad (E A.6)$$

La détermination de F_1 et F_2 ne peut être faite que sur un blanc, l'échantillon étant remplacé par une pastille en graphite qui elle même subit une densification et une déformation élastique. On considèrera que le module élastique du graphite est du même ordre que celui de nos échantillons. On fera apparaître dans le calcul, avant de la négliger, la seule contribution de l'élasticité de l'échantillon qui majore l'erreur réelle.

$$D_t = \frac{D_{fa} \cdot L_{fa} \cdot (1 - 2\alpha \cdot (T - T_a))}{L_{fa} + R_f - R_t + L_{fa} \cdot \alpha \cdot (T - T_a) + \frac{L_{fa} \cdot P}{M} - \alpha' + F_1 + F_2} \quad (E A.7)$$

en posant : $K = (L_{fa} + R_f - R_t - \alpha' + F_1 + F_2)$ (E A.8) il vient :

$$D_t = \frac{D_{fa} \cdot L_{fa} \cdot (1 - 2\alpha \cdot (T - T_a))}{K \cdot \left[1 + \frac{L_{fa} \cdot \alpha \cdot (T - T_a)}{K} + \frac{L_{fa} \cdot P}{K \cdot M} \right]} \quad (E A.9)$$

Les deux expressions au dénominateur sont très inférieures à un, d'où l'égalité suivante :

$$D_t = \frac{D_{fa} \cdot L_{fa}}{K} \cdot \left| 1 - \frac{(L_{fa} + 2K) \cdot \alpha \cdot (T - T_a)}{K} \right| \cdot \left| 1 - \frac{L_{fa} \cdot P}{K \cdot M} \right| \quad (E A.10)$$

(1-E_a) erreur du calcul
rapporté à l'ambiante

(1-E_m) contribution
de la pastille

L'évolution de E_a et E_m au cours de la densification est donnée sur la figure A2b.

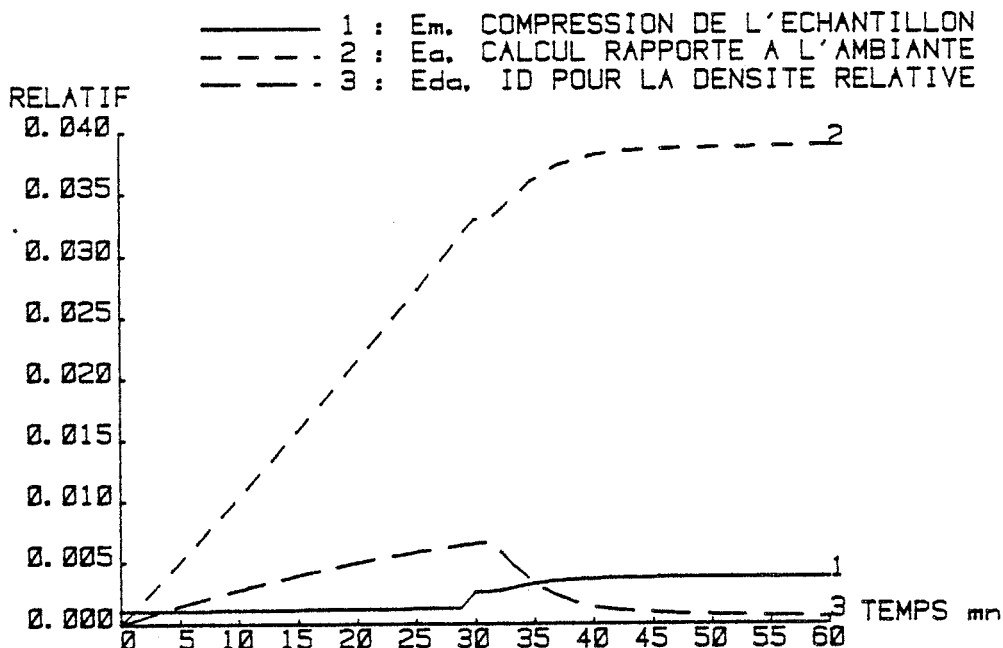


Figure A2b : Erreurs systématiques sur la densité absolue.

Le calcul de la densité relative fait intervenir la valeur de la densité théorique, celle ci est donnée à l'ambiante il faut donc faire intervenir la dilatation pour avoir sa valeur à la température T, d'où le calcul :

$$D_{rel} = \frac{D_t}{D_{th}} = \frac{D_{fa} \cdot L_{fa}}{D_{th} \cdot K} \cdot \left[1 - \frac{(L_{fa} - K) \cdot \alpha (T - T_a)}{K} \right] \cdot (1 - E_{dm}) \quad (E A.11)$$

(1-E _{da}) erreur du calcul rapporté à l'ambiante	contribution de la pastille
--	--------------------------------

Il faut noter que E_{da} et E_{dm} ont des valeurs bien inférieures à E_a et E_m puisque l'on tient compte des variations de la densité théorique. Si la formulation de E_{da} est possible, voir figure A2b courbe 3, celle de E_{dm} entraîne des hypothèses contestables, par exemple sur la composante radiale de la force de compression. Mais on est sûr que E_{dm} est largement inférieur à E_m.

Dans la pratique l'erreur systématique est encore plus faible en effet en retranchant le blanc on fait la différence entre le comportement de l'échantillon et celui d'une pastille de graphite, l'erreur ne porte alors plus que sur le second ordre.

On confondra donc les valeurs réelles à la température T et celles mesurée à l'ambiante : D_f = D_{fa} et D_{th} = D_{tha}.

A2.34-Incertitudes sur la densité.

Une fois déterminée la valeur des erreurs systématiques on peut calculer les incertitudes. Nous rappellerons pour mémoire sur les figures les erreurs systématiques que l'on peut calculer en sachant qu'elles sont largement surdimensionnées (figure A2e courbe 2).

$$\frac{dD_t}{D_t} = \frac{dD_{fa}}{D_{fa}} + \frac{dL_{fa}}{L_{fa}} - \frac{dK}{K} = \frac{dD_{fa}}{D_{fa}} + dL_{fa} \cdot \frac{K - L_{fa}}{L_{fa} \cdot K} + \frac{dR_t - dR_f}{K} + \frac{d\alpha' - dF_1 - dF_2}{K} \quad (E A.12)$$

en passant en valeur absolue l'incertitude prend la forme suivante :

$$\frac{\Delta D_t}{D_t} = \frac{\Delta D_{fa}}{D_{fa}} + \frac{\Delta L_{fa}}{L_{fa}} \cdot \frac{K - L_{fa}}{K} + \frac{\Delta R_f + \Delta R_t}{K} + \frac{\Delta \alpha' + \Delta F_1 + \Delta F_2}{K} \quad (E A.13)$$

incertitudes	I _{da} densité ambiante	I _l longueur finale	I _{de} lecture du déplacement	I _a I _{f1} I _{f2} dilatation et retrait des poinçons
--------------	--	--------------------------------------	--	---

- 1 : I_l. HAUTEUR FINALE DE L'ECH.
- 2 : I_{f1}. FLUAGE PRIMAIRE DES POINCONS
- 3 : I_{f2}. FLUAGE SECONDAIRE
- 4 : I_a. DILATATION DES POINCONS
- 5 : I_{de}. MESURE DU DEPLACEMENT

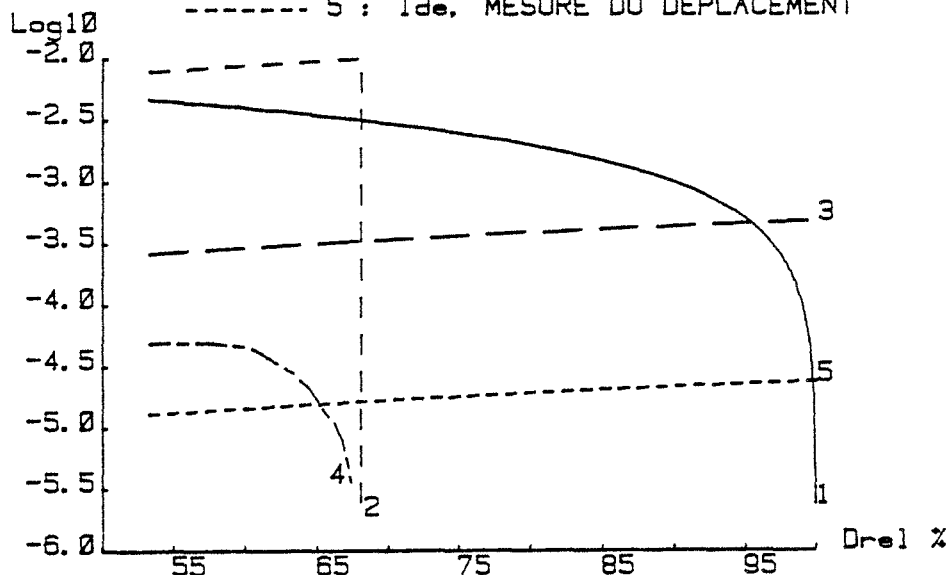


Figure A2c : Incertitude relative sur la densité.

Pour cette dernière expression de la dilatation et du retrait des poinçons nous avons plusieurs phénomènes, α' et F_2 dont la détermination est reproductible et le fluage primaire F_1 qui lui ne l'est pas du fait de la mauvaise précision sur la pression (voir §32231) la pression qui n'intervient pas apparemment dans ces calculs joue un rôle et il convient de séparer cette expression en deux parties la seconde ayant une valeur élevée mais susceptible d'amélioration quand nous aurons acquis une mesure de force et une régulation de pression :

$$\frac{\Delta\alpha' + \Delta F_1 + \Delta F_2}{K} = \frac{\Delta\alpha' + F_2}{K} + \frac{\Delta F_1 (\Delta P)}{K} \quad (E A.14)$$

La figure A2c donne les contributions des différentes incertitudes I_1 longueur finale, I_{f1} I_{f2} fluages primaire et secondaire des poinçons, I_a la dilatation et I_{de} la lecture du déplacement. La valeur de I_{da} l'incertitude sur la densité mesurée à l'ambiante est constante égale à 2.10^{-3} . On remarque que I_{f1} et I_a n'interviennent qu'avant le palier de pression et de température, le fluage primaire et la dilatation n'intervenant qu'aux changements de P et T.

La figure A2d donne les erreurs et les incertitudes sur le calcul de la densité relative en fonction de la densité relative. Nous avons porté courbes 3 et 4 l'incertitude provenant de la mesure de la hauteur finale pour deux valeurs relatives 10^{-2} et 10^{-3} , (plus précisément du volume de l'échantillon si l'hypothèse du diamètre constant n'est pas vérifiée). Il apparaît que cette détermination joue un rôle important sur la précision de l'ensemble surtout avant la phase finale de densification, et que c'est la mesure la plus difficile du fait que l'échantillon n'est jamais parfaitement cylindrique les faces pouvant être concaves ou convexes.

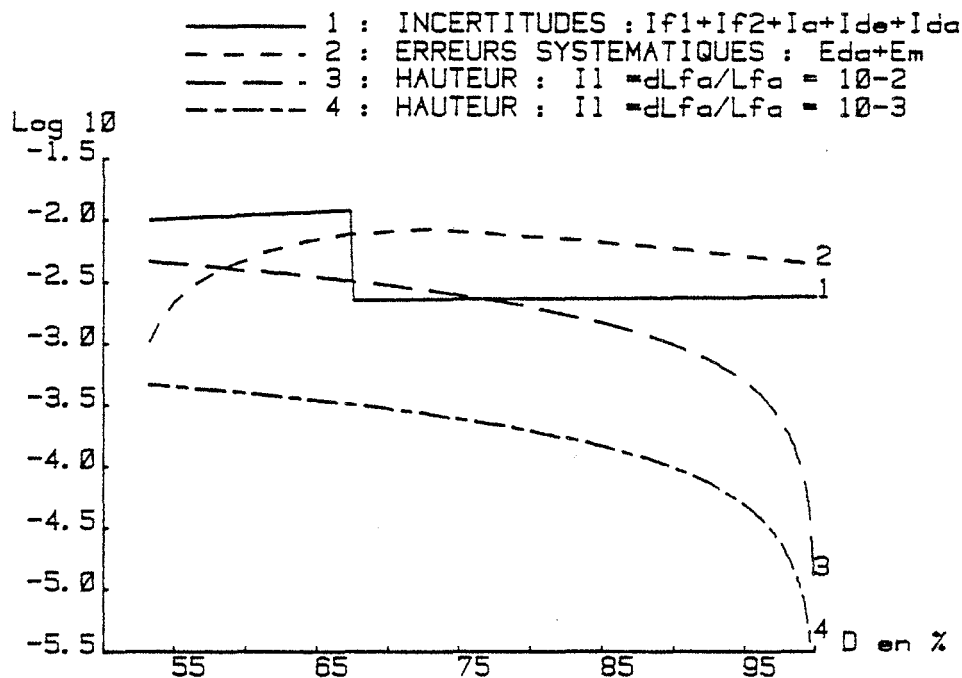


Figure A2d : Erreurs et incertitudes sur la densité relative.

A2.35-Incertitudes sur la porosité Q.

Le calcul sur la porosité fait intervenir les mêmes grandeurs que la densité relative.

$$D_{rel} = \frac{D_t}{D_{th}} \quad (E A.15)$$

$$\frac{dD_{rel}}{D_{rel}} = \frac{dD_t}{D_t} - \frac{dD_{th}}{D_{th}} \quad (E A.16)$$

$$Q = 1 - D_{rel} = 1 - \frac{D_t}{D_{th}} = \frac{D_{th} - D_t}{D_{th}} \quad (E A.17)$$

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{d(1 - D_{rel})}{1 - D_{rel}} = \frac{d(1 - D_{rel})}{D_{rel}} \cdot \frac{D_{rel}}{(1 - D_{rel})} \quad (E A.18)$$

et en passant aux incertitudes :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta D_{rel}}{D_{rel}} \cdot \frac{D_{rel}}{(1-D_{rel})} = \left(\frac{\Delta D_t}{D_t} + \frac{\Delta D_{th}}{D_{th}} \right) \cdot \frac{D_t}{D_{th} - D_t} \quad (E A.19)$$

On remarque sur l'équation précédente que le dénominateur : $D_{th} - D_t$ tend vers 0 quand la densification devient totale ($D_t = D_{th}$) c'est à dire que l'erreur sur la détermination de Q devient infinie.

Cela est visible sur la figure A2e qui donne des résultats identiques à A2d mais sur la porosité. On constate que l'incertitude est voisine de 10% pour une porosité de 7% ce qui est très important, et qui se comprend aisément du fait de l'erreur absolue sur la densité relative qui est de l'ordre de 0,7% environ. Il s'en suit que les renseignements sur le mécanisme de frittage, que l'on pourrait tirer de l'étape finale d'une étude cinétique sont sujets à caution.

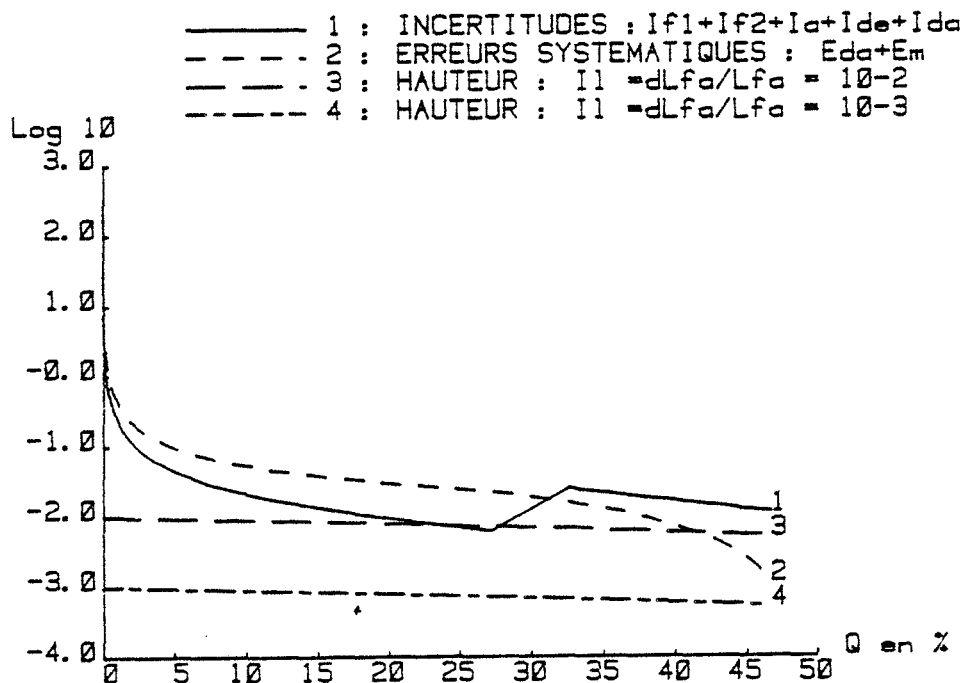


Figure A2e : Erreurs et incertitudes sur la porosité relative.

ANNEXE 3 - Mesures de microdureté. méthodes et résultats.

A3.1 - Conditions expérimentales

A3.11 - Mesures de la microdureté.

Nous avons utilisé le microduromètre Durimet de LEITZ qui permet de travailler avec un grossissement de 400 fois dans une gamme de charges allant de 15 à 2000 grammes, en fait il faudrait parler de "ponds" unité de force plutôt que grammes unité de masse. La vitesse de pénétration est identique pour tous nos essais et nous avons toujours opéré pendant 30 secondes (temps de descente inclus) pour assurer la meilleure reproductibilité.

La mesure de la longueur de l'empreinte est délicate à apprécier. Les valeurs obtenues ne sont véritablement comparatives que pour le même opérateur dans des conditions identiques, d'autant que le matériel à faible grossissement n'est pas bien adapté aux matériaux durs et aux empreintes de petite taille.

Pour chaque mesure de dureté nous avons opéré entre 15 et 25 indentations. Nous avons calculé la valeur moyenne :

$$\overline{HK} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{14230.P}{d_i^2} = \frac{HK_i}{n} \quad (E A.20)$$

l'écart type est : $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (HK_i - \overline{HK})^2}{n-1}}$ et l'écart moyen : $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

En utilisant le coefficient t_n de Fischer pour une loi probable à 95 % (R170) (R42) nous avons éliminé les valeurs aberrantes c'est à dire celles qui ne font pas partie de l'intervalle $t.\sigma$, puis nous avons recalculé la moyenne sur les valeurs restantes. L'écart moyen enfin recalculé, nous permet de donner l'intervalle de confiance à 95% : $t_{95,n}.\sigma_m$. Dans nos résultats nous faisons apparaître cette valeur accompagnée par le nombre d'indentations : (n_i).

Il faut remarquer que cet intervalle de confiance sur la valeur de la dureté n'est pas estimé à partir des techniques de mesure (R168), il ne représente pas l'erreur mais la dispersion des résultats. Des erreurs systématiques, (estimation de l'empreinte, préparation des échantillons ..) peuvent être plus importantes. Une grande valeur de l'intervalle de confiance traduit donc des inhomogénéités de l'échantillon et la dispersion des mesures et non une incertitude sur le résultat.

A3.12 - Mise en forme des échantillons.

Les échantillons ont été noyés dans une résine durcissante à froid et polis. Différentes méthodes de polissage ont été essayées (R96). La très grande dureté est un handicap important, notre appareillage ne nous permettant pas de polir sous charge contrôlée. Les méthodes classiques de polissage utilisant des disques de feutre et de la pâte diamantée ne nous ont pas permis d'obtenir des échantillons parfaitement plans : les bords de l'échantillon s'arrondissent et dans le cas de polycristaux l'usure peut être différente selon les grains. Ces défauts de planéité pourraient entraîner des erreurs importantes dans la détermination de la microdureté. Les essais d'attaque chimique ont aussi été abandonnés. L'attaque dégage dans un premier temps les contraintes de polissage (rayures) qui rendent impossible la lecture de l'empreinte, puis pour les polycristaux l'échantillon perd ensuite sa planéité car les attaques ($KOH-K_3Fe(CN)_6$) sont anisotropes sur les différents plans cristallographiques. La faible conductivité électrique du bore ne permet pas le polissage électrolytique, qui est possible pour le carbure de bore (R96).

De plus, nous avons observé une modification sensible, mais apparemment désordonnée, des valeurs de dureté après les attaques chimiques. Mis à part D12 et D13 pour lesquels les mesures ont été faites peu de temps après le polissage, nous avons finalement opéré de la façon suivante, rigoureusement identique pour tous les échantillons :

- * polissage sur un disque abrasif en SiC (grain 180) à grande vitesse sous eau, le disque s'use rapidement et donne un bon aspect de surface.

- * la surface polie est écaillée, plus dure que le coeur de l'échantillon. Des mesures immédiates après le polissage sont élevées et dispersées. Il se produit dans le temps une certaine relaxation des contraintes. Pour nous affranchir de l'influence de ces phénomènes, sans les étudier en détail, nous avons attendu 2 mois entre le polissage et la mesure de dureté : les résultats sont plus faibles et plus groupés.

- * Avant chaque série d'indentations nous avons nettoyé la surface à l'alcool puis soigneusement essuyé : ce traitement améliore l'aspect de surface, et permet des visées plus précises, et d'autre part il fixe l'état physicochimique de la surface de l'échantillon, la présence d'une couche superficielle oxydée pourrait modifier la pénétration de la pointe et le glissement de l'échantillon le long de ses faces.

A3.13 - Mesure et zones de contraintes.

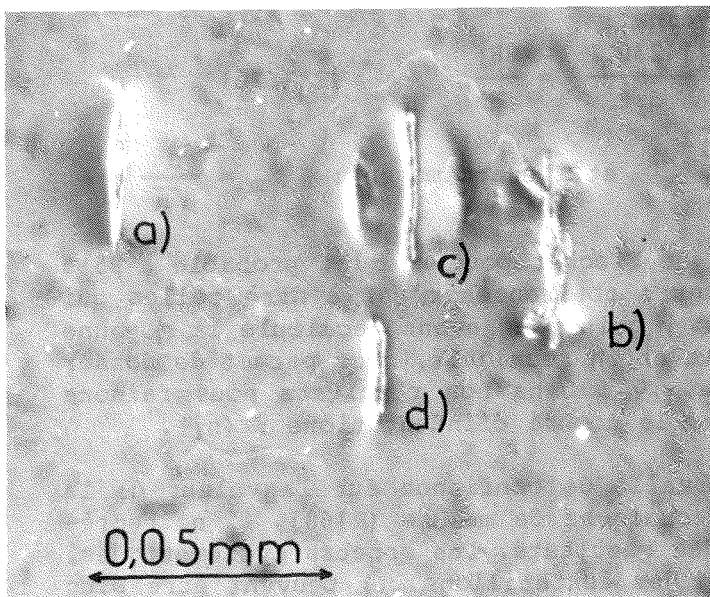


Figure A3a : Morphologie des zones d'empreinte à différents temps d'attaque : a) empreinte brute, b) 1mn, c) 2mn, d) 3mn

caractéristiques mécaniques du matériau : lors de la mesure elle même mais aussi lors d'autres essais mécaniques comme la traction en amorçant la rupture. Ces fissures sont visibles sur la figure A3a, en V de part et d'autre de l'extrémité de l'empreinte (a). La figure suivante donne le schéma du phénomène mis en évidence sur la figure A3a.

Des attaques chimiques successives montrent clairement la zone perturbée par l'empreinte. L'attaque se faisant préférentiellement dans les zones déformées plastiquement (R162)(R174), les figures en X visibles sur les empreintes b et c paraissent prolonger en profondeur les fissurations décelées en surface. Ces figures comme les valeurs de dureté ne semblent pas dépendre de leur orientation sur le plan du monocristal (R25).

Pour que ces mesures de dureté soient rigoureusement indépendantes les unes des autres il faut que leurs zones de déformation respectives ne se recouvrent pas, c'est à dire que les points de mesure doivent être espacés entre axes d'une distance au moins égale à la longueur d de l'empreinte. Cette précaution semble ignorée de certains auteurs.

Le pénétrateur vient perturber une zone de l'échantillon plus importante que la seule zone de l'empreinte comme le montre les attaques chimiques de différentes durées sur la figure A3a. On peut admettre qu'un volume en demi ellipsoïde (grand axe confondu avec la grande diagonale de l'empreinte) est déformé plastiquement jusqu'à une profondeur égale à la petite diagonale de l'empreinte. Des lèvres apparaissent de part et d'autre de l'empreinte, visibles en lumière polarisée. Le bore ainsi que certains borures présentent en plus de leur grande dureté, comme beaucoup de matériaux céramiques, une fragilité importante qui se traduit par l'apparition de fissurations même lors d'essais à faible charge (R168)(R74). Ces microfissurations modifient les

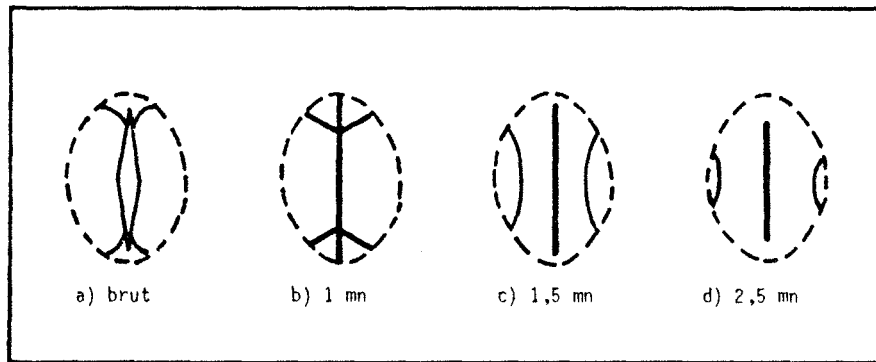


Figure A3b : Schéma de la zone perturbée par l'empreinte, correspondant à la photographie de la figure A3a.

Dans le monocristal WACKER nous avons décelé au voisinage d'une amorce de fissure des valeurs anormales de dureté, nous avons pu établir une véritable carte des contraintes (R25).

A3.2 - Influence de la charge.

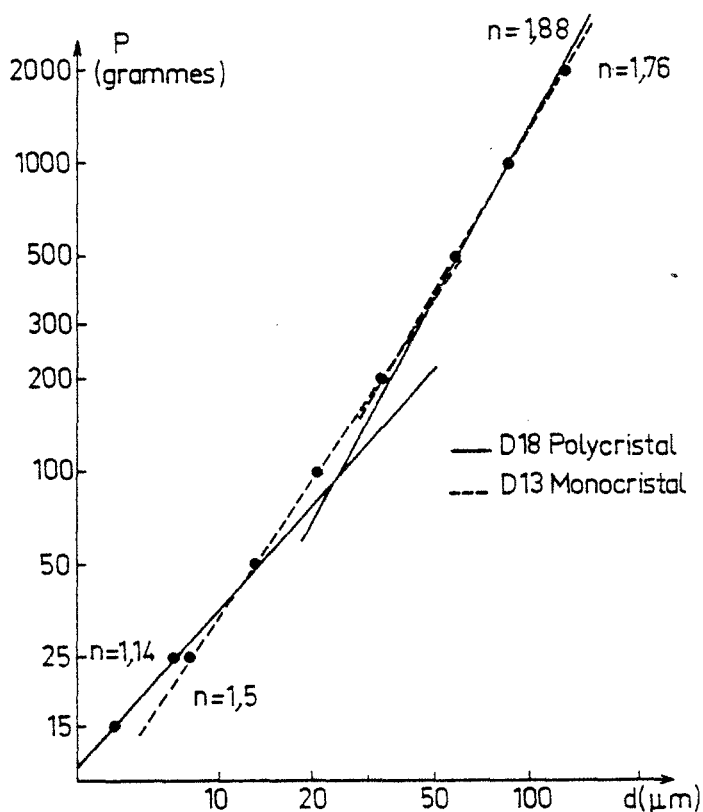


Figure A3c : Influence de la charge sur la taille des empreintes de microdureté.

Le choix de la charge est très important. Dans notre domaine des faibles charges entre 15 et 100 grammes ou des charges moyennes de 200 grammes à 2000 grammes la dureté n'est pas indépendante de la charge (R25), c'est à dire que la surface de l'empreinte ne varie pas proportionnellement à la pression exercée. Il est communément admis que la dureté calculée diminue quand la charge augmente, surtout en dessous de 200g du fait de la déformation élastique, de la résolution de la mesure et du durcissement superficiel dû au polissage.

En fait dans cet intervalle de charges le diagramme $\log P = f(\log d)$ n'est pas une droite de pente 2, la droite de MEYER, mais deux droites de

pentés plus faibles et différentes, faisant apparaître deux régimes différents (figure A3c). L'existence de ces deux droites qui se coupent dans l'intervalle 100-200 grammes, le fait que vers ces valeurs on voit apparaître les premières fissurations cela sur mono comme sur polycristaux (comme cela a été signalé pour la dureté VICKERS de $B_{12}P_2$ (R183)), laisse plutôt supposer l'existence de 2 régimes de microdureté :

- Un régime de faible charge (15-25-50g) sans fissuration avec uniquement déformation plastique de la zone de l'empreinte, et déformation élastique du reste de l'échantillon.

- Un régime de moyenne charge (300-500-1000-2000g) où viendrait s'ajouter un dépassement de limite plastique conduisant à une rupture locale, avec apparition de fissures.

L'apparition de fissures n'est pas un accident à éviter mais bien un effet normal des moyennes charges. La distinction dureté mono ou polycristalline ne paraît pas adaptée à des matériaux fragiles de ce type.

Pour la plupart de nos essais nous avons choisi une charge de 200 g, valeur intermédiaire, qui donne des empreintes mesurables avec une bonne précision et des effets de fissuration relativement modérés. Mais il faut être conscient que le choix de cette valeur est un compromis.

Certains auteurs (R185) proposent des méthodes de calcul permettant de définir une valeur intrinsèque de la microdureté, valeur indépendante de la charge, en rajoutant une longueur Δd à la mesure de l'empreinte. Δd , indépendant de la charge, dépend du matériau, de l'optique du microscope et de la calibration. Mais cette méthode n'a pas été employée, il nous semble en effet que l'apparition de fissures nous empêche d'utiliser ce mode de calcul sur tout l'intervalle de mesures.

BIBLIOGRAPHIE

Auteurs	Références
ABDULLAEV Ya.S.	265
ADEWOYE O.O.	162
AFNOR	390
ALNOT M.	395
AMATO I.	145
AMBERGER E.	191 192 196 289 290 291 292 344 401 415 397 408
ANDERSSON S.	73 365
ANDERSEN H.H.	257
ANGERS R.	80
ANSEAU M.R.	125
ANSELL G.S.	127 128
ANTADZE M.E.	405
ARIAS A.	428
ARIFOV U.A.	267
ARMAS B.	163 164 395
ARMINGTON A.F.	193 197 202
ASHBY M.F.	152 153 383
ATKINS R.B.	37 38 161
ATODA T.	422
AUGUSTIN F.	406
AVERBAKH E.M.	207
AVLOKHASHVILI D.A.	405
BABITSYNA A.A.	343
BAIRAMASHVILI I.A.	249
BAKER V.T.	212
BANUS M.D.	200
BARRANDON J.N.	284
BASUTCU M.	284
BEAUVY M.	15 103
BECHER H.J.	106 110 194 204 206 393
BENABEN P.	23 116
BEREZIN A.A.	268 282
BEREZHKOVA G.V.	179
BIDWELL L.R.	184
BIELSTEIN H.O.	30
BIGGERS J.V.	159
BILLS P.M.	31
BIND J.M.	159
BINDER F.	357
BINNENBRUCK H.	165
BLOCHER J.M.Jr.	361
BLONDIAUX G.	23 116
BORDERIE B.	284
BOUCHACOURT M.	41 96 97 107 109 238 239 243 245 43 45 52 59 116 118 247 459 195 301
BOUIX J.	151 229
BOWEN L.J.	104
BOWER	131
BRADBEER R.S.	368 370 371
BRAGG R.H.	259
BRESLIN J.T.	22 24 25 27 45 115 117 232 246 247 429 459 23 26 43 110 116 118 245
BRODHAG C.	218 134
BROESE van GROENOU A.	229 125 151 242 389
BROOK R.J.	424 425
BRUYAS H.	167
BSENKO L.	166
BÜCKLE H.	412 193
BUFORD J.T.	330
BULLITT J.	254
BUNCE R.W.	32
BURDINA K.P.	411
BURMEISTER R.A.Jr	423 365
CALLMER B.	168
CARLSSON J.O.	74 190
CARPENTER D.A.	151 229
CARRUTHERS T.G.	212 122 123 124 131
CHAKLADER A.C.D.	80
CHAMPAGNE B.	217
CHERMANT J.L.	366
CHORNE J.	249
CHOTULIDI V.V.	112
CHRÉTIEN A.	286
CHU W.K.	293
CLARK H.K.	169
CLINE C.F.	

Auteurs	Références
COBLE R.L.	14 156 214 231
COCKETT G.H.	29
COMBESURE C.	395
CONDON J.B.	391
CUEILLERON J.	26 40 95 199 208 362 399 400 447 448 39 55 416
DEBRUN J.L.	23 116 255 256
DECKER B.F.	189 188
DELAI A.J.	34
DENISENKO E.T.	137
DI RUPO E.	125
DIETZ W.	272 276
DIETZE W.	191 192 289 401
DILLON G.F.	197
DRABKIN I.A.	205
DRIVER J.	425
DRUMINSKI M.	289 290
DUCLLOT J.C.	181
DUERKSEN W.K.	74
DUSSEAU J.M.	26
DUTTA S.K.	160 130
ECKERT D.W.	172
ECONOMY J.	296 310
EKBOM L.B.	71
EL BIACH A.	26
ELISEEV A.A.	343
ELLIOT R.P.	297
ELLIS J.S.	214
ELLIS W.C.	326
ELLIS R.C.Jr.	338
ERISTAVI A.M.	249
ETOURNEAU J.	298 337 360
ETTMAYER P.	54
EUBANK W.R.	277
EXNER H.E.	215 219
FAVRE R.	111
FEIGELMAN V.A.	263
FILLIT R.	424 425
FISCHER R.A.	170
FORMSTECHE M.	363
GABUNIYA D.L.	266 250
GAMBLE E.L.	200
GARFINKLE M.	171
GARLICK R.G.	171
GASIOREK S.	21
GAULÉ G.K.	259
GAZZA G.E.	160
GEGUZIN J.E.	135
GEIST D.	262
GERMAN R.M.	49
GHATE B.B.	143
GIARDINI A.A.	172
GIESE R.F.	296
GIFKINS R.C.	230
GILBERT R.	56
GILLESPIE J.S.Jr.	398
GLASER F.W.	299
GOEURLOT P.	425 56
GOLIKOVA O.A.	205 263 270 264 268 282
GOOSEY B.F.	36 35
GOROKHOV V.M.	146
GOVORKHOV V.G.	179
GRABCHUK B.L.	419
GREENE P.E.	411
GREINER E.S.	274
GRESKOVICH C.	50
GROSS R.I.	412
GUETTE A.	300 358
GUGEL E.	54
GULYAMOV U.G.	264
HAGENLOCHER A.K.	275
HAGENMULLER P.	57 252 337 356 358 360 396
HALL A.R.	29
HAMMOND M.L.	368 370 371
HART P.E.	161
HASSELMAN D.P.H.	141 143
HASTINGS J.C.	49
HAUSEN A.	165

HERMANN H.A.	272 276	McMILLAN N.H.	173
HERRING C.	101	MEDCALF W.E.	269 273
HIGASHI I.	422	MEDVEDEVA Z.S.	343
HILLEL R.	336 195 301	MENDIRATTA M.G.	174
HOARD J.L.	72 302 303 404 293	MEXMAIN J.	242
HOLCOMBE C.E. Jr.	48 74 84 85 391	MIKHEEVA V.I.	359
HORN F.H.	281 304 305 188 334	MIRLIN D.N.	205 282
HORNE O.J. Jr.	84 85	MITCHELL R.F.	197
HOYT E.W.	366	MOFFATT W.G.	68
HUGHES R.E.	302 303	MOISSAN H.	87 311 312 314 315
HUPPMANN W.J.	129	MONGEOT H.	198 199
INGLES T.A.	77	MOORE A.W.	224
ISH C.J.	361	MOSKOWITZ D.	299
ISHII K.	256	MUMINOV M.I.	265
IVANOV-EMIN B.N.	306	MURRAY P.	2
JACKSON J.S.	8	NABARRO F.R.N.	100
JANES S.	154	NASLAIN R.	175 176 186 252 335 337 356 358
JARRIGE J.	242		360 57 364 396
JAUMANN J.	401	NEFT W.	261
JEAN-BLAIN H.	39 83 40	NEL'SON I.V.	205
JOBAVA J.Sh.	249	NEWKIRK A.E.	72 188
JOHNSON D.H.	391	NICOLET M.A.	286
KAKAR A.K.	122 123 124 216	NISEL'SON L.A.	306
KALANDADZE G.I.	249	NIXDORF J.	154
KARIMOV R.Kh.	177 267 271	NOTIS M.R.	132 142 155 158
KASPER J.S.	188 189 364	NOVAK R.E.	33
KAZANIN M.M.	205 282	OCHKAS L.F.	248
KENNARD C.H.L.	303	OLIVER D.W.	305 334
KHOMIDOV T.	205 263 264 268 282	OTTE H.M.	369 371
KHVEDELIDZE A.G.	179 349 405	OWNBY P.D.	316
KIEFFER R.	54	PADERNO Y.E.	86
KIESSLING R.	394	PAGE T.F.	162
KING I.R.	260	PALMER P.F.	8
KISLYI P.S.	419	PANTELEEVA G.V.	177 258 271 267
KNAAPEN A.C.	218	PARFENOV A.N.	207
KOHN J.A.	172	PASK J.A.	149 161
KOLAR D.	150	PASTERNAK R.A.	317
KOSSOBUTZKI K.H.	408	PASTOR H.	6 46 81
KOVAL'CHENKO M.S.	3 18 248 146	PATTY R.R.	259
KRASIVINA L.E.	264	PEJOVNIK S.	150
KRISHNAMACHARI V.	155	PENTY R.A.	141
KRYOLA E.Ya.	359	PERET J.L.	414
KUNZMAN P.M.	94	PERKINS P.G.	318
LA PLACA S.	392 339	PERRI J.A.	339
LACROIX Y.	42	PETRAK D.R.	35 37 38
LANGE F.F.	121	PETROVIC J.J.	174
LAVEANT P.	90 112	PETROV A.V.	270 282
LECOMPTE J.P.	242	PETRUSEVICH I.V.	306
LEIMER G.	54	PETZOW G.	129 215
LEIS H.G.	279	PICHAT P.	416
LENEL F.V.	127 128	PICON M.	416
LESMACHER B.	120	PINAULT J.L.	284
LEVINSKII Yu.V.	148	PLOOG K.	321 322 323 397 408 413
LEWIS D.	31		203 289 290 291 364 415
LINDQUIST P.F.	368 370 371	POPPER P.	77
LIPP A.	76	PORTNOI K.I.	418
LIPSITT H.A.	369 371	POST B.	299 339 392
LOMINADZE J.V.	349	POULALION A.	424
LONGUET-HIGGINS H.C.	307	POWELL C.F.	361
LORE J.D.	74	PRUDENZIATI M.	278
LOWELL C.E.	308	PRUITT L.E.	277
LUNDSTRÖM T.	75 353 73 167 168 423	QUETIER M.	47
LUQUE A.	406	RABENAU A.	119
LYUTOVICH A.S.	258	RAHAMAN M.N.	389
MACIEJKO K.	21	RAMQVIST L.	5
MACIPE P.	235	RAUH P.A.	292 344 413
MACKENZIE J.K.	1	REISING J.A.	412
MAI V.K.	137	RHEE S.K.	185
MAJNI G.	278	RHODES W.H.	34
MAKARENKO G.N.	65	RICHTER W.	203
MAKHMUDOV B.S.	264	RIGBY F.	234
MALE G.	367	RILEY F.L.	242 389
MAR R.W.	49	RIZZO H.F.	30 82 184
MARATRAY F.	424	ROBERTS M.De V.	307
MAROSI L.	393	RODGERS E.P.	2
MARTORANA D.	145	ROEDER E.	119
MASZKIEWICZ M.	283	ROMASHOV V.M.	418
MATKOVICH V.I.	309 310 341 342 296	ROSENBERG A.J.	331
MAYER J.W.	286	ROSOLOWSKI J.H.	50
McCARTY L.V.	188 190	ROWE D.M.	254
McCLELLAND J.D.	9	RUDEMAN R.	91
McDONOUGH W.J.	133	RUEHRWEIN R.A.	340

RUH R.	38 35 37
RUNOW P.	403 165 401
RUSTE J.	59 96 107 109
RYSCHEVIC E.	363
SAKURAI T.	422
SALANOUBAT D.	367
SALOEY Yu.I.	249
SAMSONOV G.V.	88 102 325 3 18 65
SCHMIDT H.	196 408 413
SCHOLZ S.	13 119 120
SCHUMB W.C.	200
SCHWETZ K.A.	76 421
SEILER K.	261
SEREBRYAKOVA T.I.	88
SEYBOLT A.U.	92
SHAMRAI F.I.	359
SHOHNO K.	133
SHULISHOVA O.I.	88
SHUTTLEWORTH R.	1
SILENGO B.	145
SIMMONS W.C.	30
SINEL'NIKOVA V.S.	65
SITARIK J. P.	326
SKOROKHOD V.V.	11
SLACK G.A.	334
SLEPTSOV V.M.	102
SMITH D.D.	74
SMOAK R.H.	155
SMOLEJ V.	150
SOLOVIEV N.E.	187 207
SOM POUYALET B.	58
SPRIGGS R.M.	130 132 133 141 143 374
STARKS R.J.	273 193
STECKEL L.M.	391
STIL'BANS L.S.	268 270
STOCK A.	315
STOEGE W.	413
STORMONT R.W.	93
STRIJBOS S.	134
SUGAYA T.	407
SULLENGER D.B.	303
SUSNIK D.	150
SWEENEY A.V.J.	318
SZATKOWSKA J.	21
TAFT E.A.	305
TAKEUCHI Y.	407
TAKIGAWA M.	183
TALLEY C.F.	260
TAVADZE F.N.	349 250 266 405
TAVADZE G.F.	405
TAYLOR G.R.Jr.	260
TEREM H.N.	328
TERGENIUS L.E.	75 353
THEBAULT J.	396 252
THEVENOT F.	43 52 55 56 64 105 108 118 327 23 24 25 26 27 45 46 59 95 96 97 103 106 107 109 110 115 116 117 181 238 243 245 246 247 420 425 427 447 448 459
THEVENOT J.	233
THURNAUER H.	277
TIENSUU V.H.	201
TKALENKO E.N.	205 264 270
TOMAN L.	172
TROMBE F.	164
TSAGAREISHVILI G.V.	179 349 405
TSEBULYA G.G.,	65
TSOMAYA K.P.	250 266
TUGTEPE M.	328
TURPIN-LAUNAY D.	426
UGAI Ya.A.	207
UGAI R.	187
UMAROV A.S.	263 264 265 282
URICK P.A.	132
USMANOVA M.M.	263 264
USTINOVA G.P.	146
VALLADON M.	255 23 116 256
VAN DER PAUW L.J.	280
VANDENBULCKE L.	251
VASILOS T.	228 374
VERGNON P.	28
VERMEER P.A.	134

VIALA J.C.	63 180 181 25 26 27 64 105 108 208 362 399 400 417
VINOKUROV V.B.	248
VLASSE M.	364 417
VOINOVA N.N.	179
VUILLARD G.	182 406 251
WALD F.	93 329 330 331
WALDER A.	182
WATANABE O.	407
WATT W.	29
WAWNER F.E.Jr.	260
WEBER B.	395
WEERTMANN J.	213
WEINTRAUB	409
WERHEIT H.	209 279 165
WESTBROOK J.H.	178
WESTON R.J.	229
WESTWOOD A.R.C.	173
WILDLOECHER G.	235
WILKINSON D.S.	383
WILL G.	408
WILLIAMS A.E.	2
WILLIAMS F.V.	340
WOLFF E.G.	12
WONG B.	149
YAKEL H.L.	332
YANKOVSKAYA T.A.	264
YOUNG C.T.	185
ZAITSSEV V.K.	205 268 270 282
ZAREBA A.	283
ZHURAVLEV N.N.	65 88
ZIEGLER J.F.	288 257
ZUBOVA E.V.	32
ZVONAREV E.V.	146

- 1 MACKENZIE J.K., SHUTTLEWORTH R., Proc. Phys. Soc. 62 (1949) 833-852
- 2 MURRAY P., RODGERS E.P., WILLIAMS A.E., Trans. Brit. Ceram. Soc. 53 8 (1954) 474-510
- 3 KOVAL'CHENKO M.S., SAMSONOV G.V., Izv. Akad. Nauk. Metall. i Topl. SSSR 4 (1959) 144-147
- 5 RAMQVIST L., Powder Met. 9 17 (1966) 26-46
- 6 PASTOR H., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 9 (1972) 251-264
- 8 JACKSON J.S., PALMER P.F., Symp. Brit. Ceram. Res. Soc., in "Special Ceramics", Ed POPPER London Heywood & Co (1960) 305-328
- 9 MCCLELLAND J.D., J. Amer. Ceram. Soc. 44 (1961) 526.
- 11 SKOROKHOD V.V. Porosh. Met. 2 (1961) 14-20
- 12 WOLFF E.G., Powder Met. 11 (1963) 93-101
- 13 SCHOLZ S., LERSMACHER B., Ber. Dtsch. Keram. Ges 41 (1964) 98-107
- 14 COBLE R.L., J. Appl. Phys 41 12 (1970) 4798-4807
- 15 BEAUVY M., Thèse Ph. D. Laval Canada, Mai 1979
- 18 KOVAL'CHENKO M.S., SAMSONOV G.V., Porosh. Met. 2 (1961) 3-13
- 21 GASIOREK S., MACIEJKO K., SZATKOWSKA J., Proc. Conf. 4th CIMTEC Saint-Vincent June 1979 Italy
- 22 BRODHAG C., Dea Université de Grenoble 1975
- 23 BLONDIAUX G., VALLADON M., DEBRUN J.L., BENABEN P., BRODHAG C., THEVENOT F., Radiochem. Radioanal. Letters 40-5 (1979) 301-308
- 24 BRODHAG C., THEVENOT F., C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 286 (1978) 229-232
- 25 BRODHAG C., THEVENOT F., VIALA J.C., Ann. Chim. Fr. Sci. Mat. 3 (1978) 23-36
- 26 CUEILLERON J., VIALA J.C., THEVENOT F., BRODHAG C., DUSSAU J.M., EL BIACH A., J. Less-Common Met. 59 (1978) 27-33
- 27 BRODHAG C., THEVENOT F., VIALA J.C., 6eme symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 465-470
- 28 VERGNON P., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 3 (1966) 399-408
- 29 WATT W., COCKETT G.H., HALL A.R., Métaux Corrosion Ind. 28 (1953) 222-237
- 30 RIZZO H.F., SIMMONS W.C., BIELSTEIN H.O., J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1079-1082
- 31 BILLS P.M., LEWIS D., J. Less-Common Met. 45 (1976) 343-345
- 32 ZUBOVA E.V., BURDINA K.P., Doklady Akad. Nauk. SSR 197 5 (1971) 1055-1056, traduit dans Soviet. Phys. Doklady 16 4 (1971) 317-318
- 33 NOVAK R.E., Thesis Urbana, Ill (USA) 1972
- 34 RHODES W.H., DELAI A.J., Tech. Rept. AFML-TR-72-159 AD 751980 19p (1972) NTIS Springfield
- 35 PETRAK D.R., RUH R., GOOSEY B.F., NBS Special Pub. 364 (1972) 605-611
- 36 GOOSEY B.F. Brevet US 3.816.586 1974, Appl. 236 632 1972
- 37 PETRAK D.R., RUH R., ATKINS G.R., Amer. Ceram. Soc. Bul. 53 8 (1974) 569-573
- 38 RUH R., ATKINS G.R., PETRAK D.R., J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 357
- 39 JEAN-BLAIN H., CUEILLERON J., C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 277 (1973) 977-978
- 40 CUEILLERON J., JEAN-BLAIN H., 1973 Brevet Français 2-241-495, ANVAR 73 25 720
- 41 BOUCHACOURT M., Communication particulière.
- 42 LACROIX Y., Analyse chimique, interprétation des résultats par le calcul statistique. Masson
- 43 THEVENOT F., BOUCHACOURT M., BRODHAG C., Colloque de chimie inorganique et de métallurgie, Munster (RFA) 6-9-79
- 45 BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F. Coll. New trends in refractory materials 20-21 March 1980 BRUSSEL, Silicates Industriels, 4 5 (1981) 91-101
- 46 PASTOR H., THEVENOT F., Informations chimie 178 (1978) 151-173
- 47 QUETIER M., note CEA N 2060, novembre 1978.
- 48 HOLCOMBE C.E. Jr., Report 1972, Y-1819 Oak Ridge Y 12 plant.
- 49 GERMAN R.M., MAR R.W., HASTINGS J.C., Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 2 (1975) 178-181
- 50 GRESKOVICH C., ROSOLOWSKI J.H., J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 336-343
- 52 THEVENOT F., BOUCHACOURT M., l'Industrie Céramique 732 10 (1979) 655-661
- 54 KIEFFER R., GUGEL E., LEIMER G., ETTMAYER P., Ber. Dtsch. Keram. Ges., 48 (1971) 385-389
- 55 THEVENOT F., CUEILLERON J., Analisis 5 3 (1977) 105-121
- 56 THEVENOT F., GOEURLOT P., GILBERT R., Analisis 6 8 (1978) 359-363
- 57 HAGENMULLER P., NASLAIN R., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 2 (1965) 225-236
- 58 SOUM POUYALET B., Thèse d'état, Bordeaux 1973
- 59 RUSTE J., BOUCHACOURT M., THEVENOT F., J. Less-Common Met. 59 (1978) 131-138, Carbone de bore microanalyse quantitative.
- 63 VIALA J.C., Thèse Lyon 1973 ; Rep. 1973, French Thesis FRNC.TH.485 Avail. Natl. Tech. Inf. Service NTIS 116. VIALA J.C., Thèse Doct. Sc. Phys. Lyon 1977
- 64 THEVENOT F., VIALA J.C., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 11 (1974) 155-165
- 65 ZHURAVLEV N.N., MAKARENKO G.N., SAMSONOV G.V., SINEL'NIKOVA V.S., TSEBULYA G.G., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Akad. Tekh. Nauk. 1 (1961) 133-141
- 68 MOFFATT W.G., in "Binary phase diagram handbook" General Electric Co. (1976)
- 71 EKBOM L.B., Sci. Ceram. 9 (1977) 183-189
- 72 HOARD J.L., NEWKIRK A.E., J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 70-76
- 73 ANDERSSON S.A., LUNDSTRÖM T., J. Solid State Chem. 2 (1970) 603-611
- 74 HOLCOMBE C.E. Jr., SMITH D.D., LORE J.D., DUERKSEN W.K., CARPENTER D.A., High Temp. Sci. 5 (1973) 349-357
- 75 LUNDSTRÖM T., TERGENIUS L.E., 5eme symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 23-28
- 76 SCHWETZ K.A., LIPP A., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 56 1 (1979) 1-4
- 77 INGLES T.A., POPPER P., in "Special Ceramics" Proc. of symp. British Ceram. Res. Ass., édit. POPPER P. Heywood & Co. Ltd, London (1960) 144-167
- 80 CHAMPAGNE B., ANGERS R., J. Amer. Ceram. Soc. 62 (1979) 149-153
- 81 PASTOR H., Indus. Céramique 615 (1969) 89-104
- 82 RIZZO H.F., 1ere conférence internationale sur le bore, Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 175-189
- 83 JEAN BLAIN H., thèse Lyon 1968
- 84 HOLCOMBE C.E. Jr., HORNE O.J.Jr., J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 106
- 85 HOLCOMBE C.E. Jr., HORNE O.J.Jr., Brevet US 3.660.031, 1971-1972
- 87 MOISSAN H., C. R. Acad. Sc. Paris, 114 (1892) 617-622
- 88 SAMSONOV G.V., ZHURAVLEV N.N., PADERNO Y.B., SHULISHOVA O.I., SEREBRYAKOVA T.I., trad. in J. Struct. Chem. (1960) 425-429
- 90 LAVEANT P., Rev. Chim. Miné. 2 (1965) 175-216
- 91 RUDMAN R., Inorg. Chem. 5 10 (1966) 1823-1824
- 92 SEYBOLT A.U., Trans. Amer. Soc. Metals 52 (1960) 971-989
- 93 WALD F., STORMONT R.W., J. Less-Common Met. 9 (1965) 423-433

- 94 KUNZMAN P.M., Diss. Abstr. Int. B 34 2 (1973) 613
- 95 CUEILLERON J., THEVENOT F., "Chemical properties of boron" in "Boron and refractory borides" édit. MATKOVICH V.I., Springer 1977, 203-213
- 96 BOUCHACOURT M., THEVENOT F., RUSTE J., J. Less-Common Met. 59 (1978) 119-130
- 97 BOUCHACOURT M., THEVENOT F., 6^{ème} symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 327-331
- 100 NABARRO F.R.N., Rep. on Conf. of the Strength of Materials, Univ. Bristol. July 1947, Phys. Soc. London, (1948) 75-90
- 101 HERRING C., J. Appl. Phys. 21 (1950) 437-445
- 102 SAMSONOV G.V., SLEPTSOV V.M., Porosh. Met. 6 24 (1964) 58-67 trad in Soviet Powder Met. 6 24 (1964) 488-496
- 103 BEAUVY M., THEVENOT F., Industrie Céramique 734 12 (1979) 811-814
- 104 BOWER J.G., Progress in boron chemistry - vol 2, BROTHERTON et STEINBERG édit., PERGAMON (1970) 231-271
- 105 THÉVENOT F., VIALA J.C., Analusis 3 2 (1975) 76-84
- 106 BECHER H.J., THÉVENOT F., Z. Anorg. Allg. Chem. 410 (1974) 274-286
- 107 BOUCHACOURT M., THÉVENOT F., RUSTE J., J. Less-Common Met. 59 (1978) 139-152
- 108 THÉVENOT F., VIALA J.C., 2^{ème} coll. inter. Soudage et Fusion par Faisceau d'Électrons, Avignon 5-8 Sept 1978 ; Le Vide, les Couches Minces 196 (1979) 35-45
- 109 BOUCHACOURT M., THÉVENOT F., RUSTE J., J. Microsc. & Spectrosc. Electron. 4 (1979) 143-146 (Analyse B₄C)
- 110 BECHER H.J., THÉVENOT F., BRODHAG C., "Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Fehlordnung in normalem und ¹⁰B-angereichertem B₁₂P₂ und B₁₂As₂", Z. Anorg. Allg. Chem., 469 (1980) 7-14.
- 111 FAVRE R., thèse Lyon 1971 ; Report 1971, FRNC-TH-131, 89p, NTIS Springfield USA.
- 112 CHRÉTIEN A., LAVEANT P., C. R. Acad. Sci. 252 (1961) 134-135
- 115 BRODHAG C., THEVENOT F., "Propriétés électriques du bore et des composés de la famille du bore alpha", rapport interne, École des Mines, 1975, 63 réf.
- 116 BLONDIAUX G., VALLADON M., DEBRUN J.L., BENABEN P., BOUCHACOURT M., BRODHAG C., THÉVENOT F., "Determination of the composition of homogeneous light element binary compounds using charged particle induced nuclear reactions.", 7^{ème} symposium international sur le bore, les borures et les composés voisins, Uppsala, Suède, 1981, dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 105-112
- 117 BRODHAG C., THEVENOT F., "Utilisation de l'infographie interactive en science des matériaux", Matériaux et Techniques oct. nov. (1981) 400-401
- 118 THÉVENOT F., BRODHAG C., BOUCHACOURT M., "Procédé et dispositif de fabrication par frittage sous charge de pièces riches en bore et pièces riches en bore", Brevet français n° 8102 992 (16-2-1981), European Patent n° 82 400 253.9 (12-2-1982).
- 119 RABENAU A., ROEDER E., SCHOLZ S., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 3 (1966) 85-90.
- 120 LERSMACHER B., SCHOLZ S., Archiv für das Eisenhütt. 32 6 (1961) 421-429.
- 121 LANGE F.F., J. of Mat. Sci. 10 2 (1975) 314-320
- 122 KAKAR A.K., CHAKLADER A.C., Trans. AIME 242 (1968) 1117-1120
- 123 KAKAR A.K., CHAKLADER A.C., J. Appl. Phys. 39 (1968) 2486-2488
- 124 KAKAR A.K., CHAKLADER A.C., J. Appl. Phys. 38 (1967) 3223-3230
- 125 DI RUPO E., ANSEAU M.R., BROOK R.J., J. Amer. Ceram. Soc. 62 (1979) 531-532
- 127 LENEL F.V., ANSELL G.S., in Modern Developments in Powder Metallurgy, edit. HAUSNER H.H., Vol 1, Fundamentals and Methods (1966) 281-296, Plenum Press
- 128 LENEL F.V., ANSELL G.S., in Sintering and related phenomena, edit. KUCZYNSKI G.L., Plenum Press (1967) 351-367
- 129 HUPPMANN W.J., PETZOW G., in Sintering processes, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum Press (1980) 189-201
- 130 SPRIGGS R.M., DUTTA S.K., Mater. Sci. Res. 6 (1972) pub. in Sintering and related phenomena, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum Press (1973) 369-394
- 131 BRADBEER R.S., CHAKLADER A.C.D., Mater. Sci. Res. 6 (1972) pub. in Sintering and related phenomena, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum Press (1973) 395-407
- 132 NOTIS M.R., URICK P.A., SPRIGGS R.M., Mater. Sci. Res. 6 (1972) pub. in Sintering and related phenomena, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum Press (1973) 409-416
- 133 McDONOUGH W.J., SPRIGGS R.M., Mater. Sci. Res. 6 (1972) pub. in Sintering and related phenomena, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum Press (1973) 417-424
- 134 STRIJOS S., BROESE van GROENOU A., VERMEER P.A., J. Amer. Ceram. Soc. 62 (1979) 57-59
- 135 GEGUZIN J.E., Physic der Sinterns, V.E.B. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973, VNL 152-915/67/73, chap 9 pp245-257, traduction d'un ouvrage russe de 1967.
- 137 DENISENKO E.T., MAI V.K., Porosh. Met. 71 (1968) 25-29
- 141 PENTY R.A., HASSELMAN D.P.H., SPRIGGS R.M., Ceramic Bull. 52 9 (1973) 692-693
- 142 NOTIS M.R., J. Amer. Ceram. Soc. 57 6 (1974) 271
- 143 GHATE B.B., HASSELMAN D.P.H., SPRIGGS R.M., Ceramurgia Inter. 1 3 (1975) 105-110
- 145 AMATO I., MARTORANA D., SILENGO B., Mater. Sci. & Eng. 28 (1977) 215-220
- 146 GOROKHOV V.M., ZVONAREV E.V., KOVAL'CHENKO M.S., USTINOVA G.P., Porosh. Met. 191 11 (1978) 38-41
- 148 LEVINSKII Yu.V., Porosh. Met. 195 3 (1979) 21-24
- 149 WONG B., PASK J.A., J. Amer. Ceram. Soc. 62 3-4 (1979) 138-141
- 150 PEJOVNIK S., SMOLEJ V., SUSNIK D., KOLAR D., Powder Met. 11 (1979) 22-23
- 151 BOWEN L.J., CARRUTHERS T.G., BROOK R.J., J. Amer. Ceram. Soc. 61 (1978) 335-339
- 152 ASHBY M.F., Acta Met. 20 (1972) 887-897
- 153 ASHBY M.F., Acta Met. 22 (1974) 275-289
- 154 JAMES S., NIXDORF J., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 46 (1969) 60-64
- 155 NOTIS M.R., SMOAK R.H., KRISHNAMACHARI V., Mater. Sci. Res. 10 (1975) 493-507
- 156 COBLE R.L., Mater. Sci. Res. 6 (1972) pub. in Sintering and related phenomena, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum Press 1973 177-190
- 158 NOTIS M.R., Ceramurgia Inter. 3 (1977) 3-9
- 159 BIND J.M., BIGGERS J.V., J. Amer. Ceram. Soc. 58 (1975) 304-306
- 160 DUTTA S.K., GAZZA G.E., Amer. Ceram. Soc. Bull. 52 (1973) 552-554
- 161 HART P.E., ATKINS R.B., PASK J.A., J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) 83-86
- 162 ADEWOYE O.O., PAGE T.F., J. Mater. Sci. 11 (1976) 981-984
- 163 ARMAS B., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 10 (1973) 231-239
- 164 ARMAS B., TROMBE F., Solar Energy 15 (1973) 67-73
- 165 BINNENBRUCK H., HAUSEN A., RUNOW P., WERHEIT H., Z. Naturforsch. A 25-10 (1970) 1431-1434
- 166 BÜCKLE H., "L'essai de la microdureté et ses applications" Notes Techniques du Ministère de l'Air, NT 90 (1960) 274p.
- 167 BSENKO L., LUNDSTRÖM T., J. Less-Common Met. 34 (1974) 273-278

- 168 CARLSSON J.O., LUNDSTRÖM T., J. Less-Common Met. 22 (1970) 317-320
- 169 CLINE C.F., J. Electrochem. Soc. 106 4 (1959) 322-325
- 170 FISCHER R.A., "Les méthodes statistiques appliquées à la recherche scientifique", PUF Paris (1947)
- 171 GARFINKLE M., GARLICK R.G., Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968) 809-814
- 172 GIARDINI A.A., KOHN J.A., TOMAN L., ECKERT D.W., 1ere conférence internationale sur le bore Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 140-158
- 173 McMILLAN N.H., WESTWOOD A.R.C., Off. Naval Research N00014-70-C-0330 NR-032-524, sept. 1973
- 174 MENDIRATTA M.G., PETROVIC J.J., J. Mater. Sci. 11 (1976) 973-976
- 175 NASLAIN R., Thèse Bordeaux 1967, n°188, Centre de Documentation du CNRS n°AO 1332
- 176 NASLAIN R., in Preparative methods in solid state chemistry, edit. HAGENMULLER P., Academic Press 1972, 439-485
- 177 PANTELEEVA G.V., KARIMOV R.Kh., Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat. 11 7 (1975) 1325-6, trad. in Inorg. Mater. (1975) 1132-1134
- 178 WESTBROOK J.H., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 3 (1966) 47-57
- 179 TSAGAREISHVILI G.V., KHVEDELIDZE A.G., BEREZHKOVA G.V., GOVORKHOV V.G., VOINOVA N.N., 4eme symposium international sur le bore, Tbilisi, URSS, 1972, Bor Polusch. Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar, Acad. Sci. d'URSS, edit. TAVADZE F.N., NAUKA Moscou, 1 (1974) 121-125
- 180 VIALA J.C., Thèse d'état, Lyon 1977, n°47
- 181 VIALA J.C., THÉVENOT F., DUCLOT J.C., Analysis 1 7 (1972) 485-491
- 182 VUILLARD G., WALDER A., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 4 (1957) 29-37
- 183 TAKIGAWA M., SHOHNO K., Japan J. Appl. Phys. 16 4 (1977) 637-638
- 184 RIZZO H.F., BIDWELL L.R., J. Amer. Ceram. Soc. 43 107 (1960) 550-552
- 185 YOUNG C.T., RHEE S.K., J. of Testing and Evaluation 6 3 (1978) 221-230
- 186 NASLAIN R., dans "Boron and refractory borides" edit. MATKOVICH V.I., Springer 1977, 139-202
- 187 UGAI R., SOLOVIEV N.E., dans "Boron and refractory borides" edit. MATKOVICH V.I., Springer 1977, 227-240
- 188 McCARTY L.V., KASPER J.S., HORN F.H., DECKER B.F., NEWKIRK A.E., J. Amer. Ceram. Soc. 80 (1958) 2592.
- 189 DECKER B.F., KASPER J.S., Acta Cryst. 12 (1959) 503-506
- 190 McCARTY L.V., CARPENTER D.R., J. Electrochem. Soc. 107 1 (1960) 38-42
- 191 AMBERGER E., DIETZE W., Z. Anorg. Allg. Chem. 332 (1964) 131-139
- 192 AMBERGER E., DIETZE W., 2eme symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", edit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 1-8
- 193 ARMINGTON A.F., BUFORD J.T., STARKS R.J., 2eme symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", edit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 21-34
- 194 BECHER H.J., 2eme symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", edit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 89-95
- 195 BOUIX J., HILLEL, J. Cryst. Growth. 38 (1977) 61-66
- 196 AMBERGER E., SCHMIDT H., Z. Naturforsch. 26 (1971) 641-646
- 197 ARMINGTON A.F., DILLON G.F., MITCHELL R.F., Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 230 (1964) 350-354
- 198 MONGEOT H., Thèse, Lyon 1968
- 199 CUEILLERON J., MONGEOT H., Bull. Soc. Chim. Fr. 1 (1966) 76-77
- 200 SCHUMB W.C., GAMBLE E.L., BANUS M.D., J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 3225-3229
- 201 TIENSUU V.H., Ph. D. Cornell University 1962, Diss. Abstract 23 1535.
- 202 ARMINGTON A.F., J. Cryst. Growth 1 (1967) 47-48
- 203 RICHTER W., PLOOG K., Phys. Stat. Sol. 68b (1975) 201-205
- 204 BECHER H.J., Z. Anorg. Allg. Chem. 321 (1963) 217-223
- 205 GOLIKOVA O.A., DRABKIN I.A., ZAITSEV V.K., KAZANIN M.M., MIRLIN D.N., NEL'SON I.V., TKALENKO E.N., KHOMIDOV T., 4eme symposium international sur le bore, Tbilisi, URSS, 1972, Bor Polusch. Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar, Acad. Sci. d'URSS, edit. TAVADZE F.N., METSNIEREB A Tbilisi Georg., 2 (1974) 44-58
- 206 BECHER H.J., communication particulière
- 207 UGAI Ya.A., SOLOV'EV N.E., AVERBAKH E.M., PARFENOV A.N., 4eme symposium international sur le bore, Tbilisi, URSS, 1972, Bor Polusch. Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar, Acad. Sci. d'URSS, edit. TAVADZE F.N., NAUKA Moscou, 1 (1974) 18-23
- 208 CUEILLERON J., VIALA J.C., J. Cryst. Growth 43 (1978) 250-254
- 209 WERHEIT H., Festkörperprobleme 10 (1970) 189-226
- 212 CHAKLADER A.C.D., BAKER V.T., Bull. Amer. Ceram. Soc. 44 (1965) 258-259
- 213 WEERTMANN J., J. Appl. Phys. 28 (1957) 362-364
- 214 COBLE R.L., ELLIS J.S., J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 438-441
- 215 EXNER H.E., PETZOW G., in Sintering Processes, edit. KUCZYNSKI G.C., Plenum (1980) 107-120
- 216 KAKAR A.K., Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968) 740.
- 217 CHERMANT J.L., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 6 (1969) 299-312
- 218 BROESE van GROENOU A., KNAAPEN A.C., Sc. of Ceramics 10, Berchtesgaden 2-4 sept 1979, 7p.
- 219 EXNER H.E., Powder Met. 4 (1980) 203-210
- 224 MOORE A.W., High Pressure Technol. 2 (1977) 409-421
- 228 VASILOS T., Proc. of NATO Adv. Stud. Institute on Nitrogen Ceramics 16-27 August 1976, edit. RILEY F.L., NOORDHOFF-LEYDEN (1977) 367-382
- 229 BROOK R.J., CARRUTHERS T.G., BOWEN L.J., WESTON R.J., Proc. of NATO Adv. Stud. Institute on Nitrogen Ceramics 16-27 August 1976, edit. RILEY F.L., NOORDHOFF-LEYDEN (1977) 383-390
- 230 GIFFKINS R.C., J. of Mater. Sci. 5 (1970) 156-165
- 231 COBLE R.L., J. Appl. Phys. 34 6 (1963) 1679-1682
- 232 BRODHAG C., "Traitement graphique interactif de données en science des matériaux : application à la compression à chaud.", Journée d'étude AFCET, "Les traitements graphiques en APL", Paris Décembre 1981
- 233 THEVENOT J., 01 Informatique 153 (1981) 117-124
- 234 RIGBY F., Proc. Br. Ceram. Soc., Spec. Ceram. 7, 31 (1981) 249-258
- 235 MACIPE P., WILDLOECHER G., Rapport interne ENSMSE Dept. Informatique.
- 238 BOUCHACOURT M., THEVENOT F., 7eme symposium international sur le bore, les borures et les composés voisins, Uppsala, Suède, 1981, dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 219-226

- 238 BOUCHACOURT M., THEVENOT F., 7^{eme} symposium international sur le bore, les borures et composés voisins, Uppsala, Suède, 1981, dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 219-226 "Analytical investigations in the B-C system"
- 239 BOUCHACOURT M., Thèse Grenoble 1982
- 242 LECOMPTE J.P., JARRIGE J., MEXMAIN J., BROOK R.J., RILEY F.L., J. of Mater. Sci. 16 (1981) 3093-3098.
- 243 BOUCHACOURT M., THEVENOT F., 7^{eme} symposium international sur le bore, les borures et les composés voisins, Uppsala, Suède, 1981, dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 227-235 "The properties and structures of the boron carbide phase"
- 245 BOUCHACOURT M., BRODHAG C., THEVENOT F., "The hot pressing of boron and boron rich compounds : B₂O, B₁₀,₅C-B₄C", 11^{eme} conférence "Science of Ceramics" 14-17 juin 1981, Stenungsund, Sweden, 231-236
- 246 BRODHAG C., THEVENOT F., "Utilisation d'une système de traitement informatique interactif APL, pour le suivi de la fabrication de pièces frittées par compression à chaud", Coll. Contrôle Qualité en Métallurgie des Poudres, Paris 23-24 septembre 1980, Société Française de Métallurgie.
- 247 BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F., "Comparison of the hot pressing kinetics of boron, boron suboxide B₂O, and boron carbides", 5^{eme} CIMTEC, Congrès International sur les Technologies Céramiques Modernes, LIGNANO Italie 14-19 juin 1982 ; Material Science Monographs 16 Elsevier AMSTERDAM 1983 édit. P. VINCENZINI, 881-890
- 248 KOVAL'CHENKO M.S., OCHKAS L.F., VINOKUROV V.B., 6^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 297-301
- 249 BAIRAMASHVILI I.A., KALANDADZE G.I., ERISTAVI A.M., JOBAVA J.Sh., CHOTULIDI V.V., SALOEY Yu.I., 6^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 455-461
- 250 TSOMAYA K.P., GABUNIA D.L., TAVADZE F.N., 6^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 425-429
- 251 VANDENBULCKE L., VUILLARD G., 6^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 65-78
- 252 NASLAIN R., THEBAULT J., HAGENMULLER P., 6^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 85-100
- 254 BUNCE R.W., ROWE D.M., J. Phys. D, Appl. Phys 10 (1977) 941-947
- 255 VALLADON M., DEBRUN J.L., J. Radioanal. Chem. 39 (1977) 385-395
- 256 ISHII K., VALLADON M., DEBRUN J.L., Nucl. Instr. and Meth., 150 (1978) 213-219
- 257 ANDERSEN H.H., ZIEGLER J.F., Hydrogen, Stopping Powers and Ranges in All Elements, Pergamon Press, Oxford, 1977
- 258 PANTELEEVA G.V., LYUTOVICH A.S., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 4 (1968) 2074
- 259 GAULÉ G.K., BRESLIN J.T., PATTY R.R., 2^{eme} symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", édit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 169-201
- 260 KING I.R., WAWNER F.E. Jr., TAYLOR G.R. Jr., TALLEY C.P., 2^{eme} symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", édit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 45-62
- 261 NEFT W., SEILER K., 2^{eme} symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", édit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 143-167
- 262 GEIST D., 2^{eme} symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", édit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 203-214
- 263 GOLIKOVA O.A., USMANOVA M.M., UMAROV A.S., KHOMIDOV T., FEIGEL'MAN V.A., Fiz. Tekh. Poluprovodn., 10 (1976) 143-145
- 264 GULYAMOV U.G., GOLIKOVA O.A., USMANOVA M.M., KRASIVINA L.E., YANKOVSKAYA T.A., TKALENKO E.N., MAKHMUDOV B.S., KHOMIDOV T., UMAROV A.S., 5^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 73-78
- 265 ABDULLAEV Ya.S., MUMINOV M.I. and UMAROV A.S., Izv. Akad. Nauk Uzb. SSR, Ser. Fiz. Mat. Nauk, 4 (1976) 71
- 266 GABUNIA D.L., TSOMAYA K.P., TAVADZE F.N., 4^{eme} symposium international sur le bore, Tbilisi, URSS, 1972, Bor Polusch. Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar, Acad. Sci. d'URSS, édit. TAVADZE F.N., NAUKA Moscou, 1 (1974) 97-100
- 267 ARIFOV U.A., PANTELEEVA G.V., KARIMOV R. Kh., 4^{eme} symposium international sur le bore, Tbilisi, URSS, 1972, Bor Polusch. Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar, Acad. Sci. d'URSS, édit. TAVADZE F.N., NAUKA Moscou, 1 (1974) 100-106
- 268 BEREZIN A.A., GOLIKOVA O.A., ZAIDZEY V.K., STIL'BANS L.S., KHOMIDOV T., 4^{eme} symposium international sur le bore, Tbilisi, URSS, 1972, Bor Polusch. Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar, Acad. Sci. d'URSS, édit. TAVADZE F.N., NAUKA Moscou, 1 (1974) 106-110
- 269 MEDCALF W.E., in Compound Semiconductors, Vol.1, édit. WILLARDSON R.K., GOERING E.L., Reinhold, New York, (1962) 51
- 270 GOLIKOVA O.A., ZAIDZEY V.K., PETROV A.V., STIL'BANS L.S., TKALENKO E.N., Fiz. Tekh. Poluprovodn., 6 (1972) 1724 ; Sov. Phys. Semicond., 6 (1973) 1488-1491
- 271 PANTELEEVA G.V., KARIMOV R. Kh., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 11 (1975) 1325, 19 (1975) 73
- 272 DIETZ W.H., HERMANN H.A., 2^{eme} symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", édit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 107-118
- 273 STARKS R.J., MEDCALF W.E., 1^{ere} conférence internationale sur le bore Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 59-69
- 274 GREINER E.S., 1^{ere} conférence internationale sur le bore, Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 105-109
- 275 HAGENLOCHER A.K., 1^{ere} conférence internationale sur le bore, Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 128-134
- 276 DIETZ W., HERMANN H.A., 3^{eme} symposium international sur le bore, Warsaw, 1968, Electron Technol. 3 (1970) 195
- 277 EUBANK W.R., PRUITT L.E., THURNAUER E., 1^{ere} conférence internationale sur le bore, Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 116-127
- 278 MAJANI G., PRUDENZATI M., Phys. Stat. Sol. a, 5 (1971) 129-132
- 279 WERHEIT H., LEIS H.G., Phys. Status Solidi, 4 (1970) 247-253
- 280 VAN DER PAUW L.J., Philips Res. Rep., 13 (1958) 1

- 281 HORN F.H., 1^{ere} conférence internationale sur le bore, Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 110-115
- 282 BEREZIN A.A., GOLIKOVA O.A., KAZANIN M.M., KHOMIDOV T., MIRLIN D.N., PETROV A.V., UMAROV A.S., ZADZEV V.K., J. Non-Cryst. Solids, 16 (1974) 237-246
- 283 ZAREBA A., MASZKIEWICZ M., Phys. Stat. Sol., 3 (1970) 207
- 284 BORDERIE B., BASUTCU M., BARRANDON J.N., PINAULT J.L., J. Radioanal. Chem., 56 1-2 (1980) 185
- 286 CHU W.K., NICOLET M.A., MAYER J.W. edit., Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1977
- 288 ZIEGLER J.F., He Stopping Powers and Ranges in All Elements, Pergamon Press, Oxford 1977
- 289 AMBERGER E., DIETZE W., DRUMINSKI M., PLOOG K. 3^{eme} symposium international sur le bore, Warsaw, 1968, Inst. of Electron Technology, P.A. Sci., Electron Technol., 3 112 (1970) 133-141
- 290 AMBERGER E., DRUMINSKI M., PLOOG K., J. Less-Common Met. 23 (1971) 43-52
- 291 AMBERGER E., PLOOG K., J. Less-Common Met. 15 (1968) 240-241
- 292 AMBERGER E., RAUH P.A., Acta Cryst. B30 (1974) 2549-2553
- 293 CLARK H.K., HOARD J.L., J. Amer. Chem. Soc., 65 (1943) 2115-2119
- 296 ECONOMY J., MATKOVICH V.I., GIESE R.F., Tech. Rep. 6, Office of Naval Res. NR 056-449 (1964), paru dans Z. Kristallographie 122 (1965) 248-258
- 297 ELLIOT R.P., Boron-carbon, constitution of binary alloys 1st suppl., Mc Graw Hill, New York (1965) 110-113
- 298 ETOURNEAU J., Thèse Bordeaux (1970)
- 299 GLASER F.W., MOSKOWITZ D., POST B., J. of Appl. Physics, 24 6 (1953) 731-733
- 300 GUETTE A., Thèse Bordeaux (1974)
- 301 BOUIX J., HILLEL R., 5^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 67-71
- 302 HOARD J.L., HUGHES R.E., The chemistry of boron and its compounds, edit. MUETTERTIES E.L., WILEY J. & Sons, Inc. (1967) 25-154
- 303 HOARD J.L., SULLENGER D.B., KENNARD C.H.L., HUGHES R.E., J. Solid State Chem., 1 (1970) 268-277
- 304 HORN F.H., J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 905-906
- 305 HORN F.H., TAFT E.A., OLIVER D.W., 2^{eme} symposium international sur le bore, Paris, 1964, Boron vol. 2, "Preparation, properties and applications", edit. GAULÉ G.K., Plenum Press, New York, (1965) 231-234
- 306 IVANOV-EMIN B.N., NISEL'SON L.A., PETRUSEVICH I.V., Trans. from Zhurnal prikladnoy khimii, 34 10 (1961) 2378-2384
- 307 LONGUET-HIGGINS H.C., ROBERTS M.De V., Proc. Roy. Soc., A.230 (1955) 110-119
- 308 LOWELL C.E., J. Amer. Ceram. Soc., 50 (1967) 142-144
- 309 MATKOVICH V.I., J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1804-1806
- 310 MATKOVICH V.I., ECONOMY J., 3^{eme} symposium international sur le bore, Warsaw, 1968, Electron Technol. (1970) 167-174
- 311 MOISSAN H., C. R. Acad. Sc. Paris, 112 (1891) 717-720
- 312 MOISSAN H., C. R. Acad. Sc. Paris, 114 (1892) 392-397
- 314 MOISSAN H., C. R. Acad. Sc. Paris, 118 (1894) 556-560
- 315 MOISSAN H., STOCK A., C. R. Acad. Sc. Paris, 131 (1900) 139-143
- 316 OWNBY P.D., Surface studies in the vapor-solid system boron triiodide-tungsten, Diss. Abstr. B 28(6) (1967) 2406-2407
- 317 PASTERNAK R.A., Acta Cryst., 12 (1959) 612-613
- 318 PERKINS P.G., SWEENEY A.V.J., 5^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 165-173
- 321 PLOOG K., J. Less-Common Met. 35 (1974) 115-130
- 322 PLOOG K., J. Less-Common Met. 35 (1974) 131-145
- 323 PLOOG K., J. Electrochem. Soc., 121 6 (1974) 846-848
- 325 SAMSONOV G.V., Zh. Fiz. Khim. 32 (1958) 2424-2429
- 326 SITARIK J. P., ELLIS W.C., J. of Appl. Phys., 37 6 (1966) 2399-2401
- 327 THEVENOT F., Thèse Lyon (1968)
- 328 TUGTEPE M., TEREM H.N., Revue de la Faculté des Sciences d'Istanbul, Chimie Indus. C, 27 (1962) 41-53
- 329 WALD F., 3^{eme} symposium international sur le bore, Warsaw, 1968, Electron Technol. 3 1-2 (1970) 103-108
- 330 WALD F., BULLITT J., Rep. N° AD 771 526, NTIS Springfield (1973) 26p.
- 331 WALD F., ROSENBERG A.J., Trans. AIME, 233 (1965) 796-799
- 332 YAKEL H.L., Acta Cryst. B31 7 (1975) 1797-1805
- 334 SLACK G.A., OLIVER D.W., HORN F.H., Phys. Rev. B 4 (1971) 1714-1720
- 335 NASLAIN R., discussion, 5^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 16
- 336 HILLEL R., communication particulière
- 337 NASLAIN R., ETOURNEAU J., HAGENMULLER P., 3^{eme} symposium international sur le bore, Warsaw, 1968, Electron Technol. 3 1-2 (1970) 35-47
- 338 ELLIS R.C.Jr., 1^{ere} conférence internationale sur le bore Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULÉ G.K., Plenum Press, New York (1960) 42-47
- 339 PERRI J.A., LA PLACA S., POST B., Acta Cryst. 11 (1958) 310
- 340 WILLIAMS F.V., RUEHRWEIN R.A., J. Amer. Ceram. Soc., 83 (1961) 1804
- 341 MATKOVICH V.J., Acta Cryst. 14 (1961) 93
- 342 MATKOVICH V.J., J. Amer. Chem. Soc. 9 (1964) 633
- 343 ELISEEV A.A., BABITSYNA A.A., MEDVEDEVA Z.S., Russ J. Inorg. Chim. 9 5 (1964) 633-636
- 344 AMBERGER E., RAUH P.A., Acta Cryst. B32 (1976) 972-973
- 349 TAVADZE F.N., LOMINADZE J.V., KHVEDELIDZE A.G., TSAGAREISHVILI G.V., 7^{eme} symposium international sur le bore, les borures et les composés voisins, Uppsala, Suède, 1981, dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 95-99
- 353 LUNSTRÖM T., TERGENIUS L.E., 7^{eme} symposium international sur le bore, les borures et les composés voisins, Uppsala, Suède, 1981, dans J. Less-Common Met. 82 (1981) 341-348
- 356 NASLAIN R., HAGENMULLER P., 5^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) VII-X.
- 357 BINDER F., Radex-Rundschau 4 (1975) 531-557
- 358 NASLAIN R., GUETTE A., HAGENMULLER P., 5^{eme} symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 1-16
- 359 MIKHEEVA V.I., SHAMRAI F.I., KRYOLA E.Ya., Zh. Neorg. Khim. 2 6 (1957) 1248-1253, trad. J. Inorg. Chem. USSR.
- 360 NASLAIN R., ETOURNEAU J., HAGENMULLER P., Bull. Soc. Chim. 7 (1967) 2529-2538

- 361 POWELL C.F., ISH C.J., BLOCHER J.M.Jr., 1ere conférence internationale sur le bore Asbury Park NJ, USA, 1959, "Boron, synthesis, structures and properties", edit. KOHN J.A., NYE W.F., GAULE G.K., Plenum Press, New York (1960) 7-14
- 362 CUEILLERON J., VIALA J.C., 6eme symposium international sur le bore et les borures, Varna, Bulgarie, 1978, dans J. Less-Common Met. 67 (1979) 333-337
- 363 FORMSTECHEM M., RYSKEVIC E., C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 222 (1945) 747-749
- 364 VLASSE M., NASLAIN R., KASPER J.S., PLOOG K., J. Solid State Chem. 28 (1979) 289-301
- 365 ANDERSSON S., CALLMER B., J. Solid State Chem. 10 (1974) 219-231
- 366 HOYT E.W., CHORNE J., Rapport GEAP 13332, US Atom. Ener. Comm. (1960) 14p.
- 367 MALE G, SALANOUBAT D., Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 18 (1981) 109-120
- 368 LINDQUIST P.F., HAMMOND M.L., BRAGG R.H., J. Appl. Phys. 39 11 (1968) 5152-5162
- 369 OTTE H.M., LIPSITT H.A., Phys. Stat. Sol. 13 (1966) 439-448
- 370 LINDQUIST P.F., HAMMOND M.L., BRAGG R.H., Phys. Stat. Sol. 17 (1966) K25-K31
- 371 OTTE H.M., LIPSITT H.A., LINDQUIST P.F., HAMMOND M.L., BRAGG R.H., Phys. Stat. Sol. 19 (1966) K99-K101
- 374 VASILOS T., SPRIGGS R.M., Proc. British Ceram. Soc. 3 (1965) 195-221
- 383 WILKINSON D.S., ASHBY M.F., Proc. 4eme Conf. Inter. "Sintering and related phenomena", PLENUM (1975) 473-491
- 389 RAHAMAN M.N., RILEY F.L., BROOK R.J., J. Amer. Ceram. Soc. 63 (1980) 648-653
- 390 AFNOR, Recueil des normes françaises de Métallurgie des Poudres, 1ere édition, PARIS (1978) 498p
- 391 CONDON J.B., HOLCOMBE C.E., JOHNSON D.H., STECKEL L.M., Inorg. Chem. 15 9 (1976) 2173-2179
- 392 LA PLACA S., POST B., Planseeber. Pulvermet. 9 (1961) 109-112
- 393 BECHER H.G., MAROSI L., Z. Anorg. Allg. Chem. 352 (1967) 206-219
- 394 KIESSLING R., Acta Chem. Scand. 2 (1948) 707-712
- 395 COMBESURE C., ARMAS B., ALNOT M., WEBER B., J. Electrochem. Soc. 128 2 (1981) 358-361
- 396 THEBAULT J., NASLAIN R., HAGENMULLER P., J. Less-Common Met. 58 (1978) 7-29
- 397 PLOOG K., AMBERGER E., J. Less-Common Met. 23 (1971) 33-42
- 398 GILLESPIE J.S.Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88 11 (1966) 2423-2425
- 399 CUEILLERON J., VIALA J.C., J. Less-Common Met. 65 (1979) 167-173
- 400 CUEILLERON J., VIALA J.C., J. Less-Common Met. 58 (1978) 123-131
- 401 AMBERGER E., DIETZE W., JAUMANN J., RUNOW P., Phys. Stat. Sol. a 2 (1970) K59-K61
- 403 RUNOW P., J. Mater. Sci. 7 (1972) 499-511
- 404 HOARD J.L., Advance in Chemistry Series 32 (1961) 42-52
- 405 ANTADZE M.E., AVLOKHASHVILI D.A., KHVEDELIDZE A.G., TAVADZE G.F., TSAGAREISHVILI G.V., TAVADZE F.N., 5eme symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 243-248
- 406 VUILLARD G., LUQUE A., AUGUSTIN F., C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 272 (1971) 444-447
- 407 SUGAYA T., TAKEUCHI Y., WATANABE O., 5eme symposium international sur le bore et les borures, Bordeaux, France, 1975, dans J. Less-Common Met. 47 (1976) 49-54
- 408 PLOOG K., SCHMIDT H., AMBERGER E., WILL G., KOSSOBUTZKI K.H., J. Less-Common Met. 29 (1972) 161-169
- 409 WEINTRAUB, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 16 (1909) 165 (cit. in (R30))
- 411 BURMEISTER R.A.Jr., GREENE P.E., Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 408-413
- 412 BUFORD J.T., GROSS R.I., REISING J.A., Rep. AD-768-622, disp. NTIS Springfield, AFCRL-TR-73-0484 (1973) 54p.
- 413 PLOOG K., RAUH P., STOEGER W., SCHMIDT H., J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 350-359
- 414 PERET J.L., J. Amer. Ceram. Soc. 47 1 (1964) 44-46
- 415 AMBERGER E., PLOOG K., J. Less-Common Met. 23 (1971) 21-31
- 416 PICON M., PICHAT P., CUEILLERON J., C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 258 (1964) 5877-5880
- 417 VLASSE M., VIALA J.C., J. Solid State Chem. 37 (1981) 181-188
- 418 PORTNOI K.I., ROMASHOV V.M., Porosh. Met. 5 113 (1972) 48-56
- 419 GRABCHUK B.L., KISLYI P.S., Porosh. Met. 8 140 (1974) 11-16
- 420 BOUCHACOURT M., THEVENOT F., Material Res. Bull 17 (1982) 1353-1358
- 421 SCHWETZ K.A., "Herstellung und Untersuchung weiteren Boride, Nitride, Carbide." Arbeitsbericht ESK Kempton, Februar 1982
- 422 HIGASHI I., SAKURAI T., ATODA T., J. Less Common Met. 45 (1976) 283-292
- 423 CALLMER B., LUNDSRÖM T., "A single cristal diffractometry investigation of iron in β rhombohedral boron", Institute of Chem. Uppsala (1975) UUIC-B18-37 15p
- 424 FILLIT R., BRUYAS H., MARATRAY F., POULALION A., AIME, TMS Annual Meeting Feb. 1982, à paraître.
- 425 GOEURIOT P., THEVENOT F., DRIVER J., LAURENT A., Traitements Thermiques 152 (1981) 21-28. GOEURIOT P., THEVENOT F., DRIVER J., Thin Solid Films 78 (1981) 67-76. GOEURIOT P., FILLIT R., THEVENOT F., DRIVER J., BRUYAS H., Material Science and Engineering 55 (1982) 9-19
- 426 TURPIN-LAUNAY D., Thèse de docteur ingénieur, Saint-Étienne 16-11-1982
- 427 LAUNAY D., THEVENOT F., Science of Ceramics 11 (1981) 251-256
- 428 ARIAS A., J. Amer. Ceram. Soc. 49 11 (1966) 621-624
- 429 BRODHAG C., Notice d'utilisation des programmes APL pour le traitement des cinétiques de frittage sous charge, Rapport interne ENSMSE sous presse
- 447 CUEILLERON J., THEVENOT F., Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 2739-2742
- 448 CUEILLERON J., THEVENOT F., Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 402-404
- 459 BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F., "Étude de la compression à chaud de bore et de borures. Amélioration de la préparation grâce au suivi dilatométrique du frittage sous charge.", Orléans, 16 Octobre 1980.

SOMMAIRE

Introduction.	1
01-L'utilité du bore et de ses composés.	
02-Le polymorphisme du bore.	
021-Les icosaèdres B_{12} et la construction des phases rhomboédriques.	2
022-Structure et synthèse des phases de bore	3
0221-Phase rhomboédrique bêta	
0222-Phase rhomboédrique alpha	
0223-Phase amorphe	4
0224-Phases tétraгонаles	
03-Les composés de la famille du bore alpha.	5
031-La structure de base.	
032-Le carbure de bore.	6
033-Le sous oxyde de bore.	7
034-Les sous phosphures et sous arséniures de bore	8
" $B_{12}P_2$ " et " $B_{12}As_2$ "	
0341-Le sous phosphure de bore.	
0342-Le sous arséniure de bore.	
035-Le siliciure de bore.	
036-Les composés hypothétiques.	
1-Characterisation des échantillons en poudre.	9
11- Characterisation des poudres	
111-Granulométrie des poudres.	
112-Surface spécifique BET.	
113-Mesures de densité.	
1131-Densité des poudres.	
1132-Densité des comprimés à chaud.	10
114-Broyage et attaque.	11
12-Diffraction X.	
121-Matériel.	
122-Indexations de référence.	
123-Calcul de texture (échantillons comprimés a chaud).	12
124-Déconvolution des clichés.	
125-Calcul des paramètres de maille.	
13-Spectrométrie infrarouge.	
131-Matériel utilisé.	
132-Méthodes expérimentales.	
14-Méthodes d'analyse chimique.	13
141-Analyse stoechiométrique.	
142-Analyse des impuretés.	
15-Méthodes d'analyse nucléaire.	
151-Introduction.	
152-Principe de l'analyse.	
1521-L'interaction rayonnement particules chargées et matière.	
1522-Les réactions possibles.	14
1523-Le principe.	
1524-L'étalonnage.	15
153-Application à l'analyse des composés binaires	16
154-Analyse par activation de l'oxygène dans $B_{12}O_2$	
1541-Partie expérimentale	
15411-Etalons	
15412-Echantillons	17
15413-Mesure de radioactivité.	

1542-Validité des mesures et de l'étalonnage.	
15421-Mesure de l'étalon alumine	
15422-Autres mesures	
155-Comparaison entre les méthodes d'analyse.	18
156-Gradient de concentration d'un comprimé de bore.	
16-Analyse thermique différentielle.	
2-Préparation et caractérisation des poudres des composés de la famille du bore alpha.	19
21-Caractéristiques des produits employés.	
211-Poudres commerciales.	
212-Autres produits.	
22-Préparation du bore.	
221-Les diverses préparations du bore alpha.	20
2211-Méthodes de croissance en bain métallique.	
2212-Dissociation des trihalogénures de bore.	
222-Dissociation du triiodure de bore BI ₃ .	22
2221-Synthèse et purification du triiodure de bore.	
22211-Méthodes proposées par les auteurs.	
22212-Méthode de synthèse utilisée.	
22213-Purification du triiodure de bore.	24
2222-Dissociation du triiodure de bore.	
22221-Méthode de VAN ARKEL.	
22222-En tube de silice scellé.	
22223-Méthode "va-et-vient".	26
22224-Transport chimique du bore par l'iode	27
22225-Méthode du four à image, sur un substrat de bore.	28
22226-Méthode du four à induction, sur un substrat de carbone.	
223-Réduction du tribromure BBr ₃ de bore par l'hydrogène.	
2231-Une méthode éprouvée.	
2232-Les conditions de la réaction.	29
2233-La méthode employée.	
22331-Les produits de départ.	
22332-Méthode expérimentale.	31
22333-La cinétique de réduction.	32
22334-Les phases obtenues.	
22335-Les précautions de manipulation vis à vis de l'oxydation.	33
224-Le polymorphisme du bore.	
2241-Les raisons du dépôt de telle ou telle phase.	
2242-Pureté et existence des phases.	34
225-Le changement de phase bore alpha en bore beta.	
2251-Les données bibliographiques.	
2252-Essais en analyse thermique différentielle.	35
2253-Essais en chambre de diffraction X haute température.	
2254-Essais en four sous vide.	
2255-Renseignements fournis par la compression à chaud.	
226-Réactivité du bore alpha.	36
2261-Données bibliographiques.	
2262-Essais de réaction de l'azote et de l'arsenic avec le bore alpha.	
23-Le sous oxyde de bore B ₁₂ O ₂ .	
231-Revue des procédés connus.	
2311-Oxydation directe en présence de catalyseur.	37
23111-Méthode de JEAN BLAIN.	
23112-Conditions opératoires utilisées.	38
2312-Réduction du sesquioxyde de bore (B ₂ O ₃) par le bore.	
2313-Réduction de certains oxydes métalliques par le bore (R118).	39
2314-Réduction de l'oxyde de zinc par le bore.	
24-Sous phosphore de bore.	40
25-Sous arseniure de bore.	41

26-Spectres d'absorption infrarouge du bore alpha et des phases isomorphes $B_{13}C_2$, $B_{12}O_2$, " $B_{12}P_2$ ", " $B_{12}As_2$ ".	43
261-L'approche théorique de l'absorption infrarouge.	
262-Spectre de la phase rhomboédrique alpha.	44
263-Interprétation des spectres de $B_{13}C_2$, $B_{12}O_2$, " $B_{12}P_2$ ", " $B_{12}As_2$ ".	45
2631-Le carbure de bore.	
2632-Le sous oxyde de bore : $B_{12}O_2$.	
2633-Les sous phosphures et sous arséniure de bore : " $B_{12}P_2$ ", " $B_{12}As_2$ ".	47
2634-Conclusion.	

3-Préparation d'échantillons massifs par compression à chaud : la technique. 49

31-Introduction : problèmes de frittage.	
311-La compression à chaud .	
312-Améliorations à apporter à l'utilisation de la compression à chaud	50
32-Les conditions opératoires.	51
321-Le matériel	
3211-La presse.	
3212-Les dispositifs de mesure.	
32121-La température.	
32122-La pression.	54
32123-Le déplacement.	
3213-La matrice et les poinçons en graphite.	55
322-La mesure des différents paramètres et leur valeur.	
3221-La température.	
32211-Discussion des valeurs mesurées.	
32212-Le gradient de température au sein de la matrice.	
3222-La hauteur de la pastille.	57
32221-Précision de la mesure du déplacement.	
32222-Calcul de la hauteur de la pastille.	
3223-La pression:	
32231-La pression exercée par les poinçons.	
32232-La répartition de la pression dans l'échantillon.	58
323-Les programmes de pression et de température .	
3231-Influence sur l'échantillon final.	59
3232-Exemples tirés de la littérature.	
3233-Programmation choisie.	
33-Méthode de suivi du frittage. Calcul des données.	60
331-Calcul de la densité à tout moment	
3311-Méthodes citées dans la littérature.	
3312-Méthode utilisée.	
3313-Erreurs sur la pression.	62
332-Traitement et exploitation des données.	
3321-Langage APL.	
3322-L'entrée des données.	63
3343-Le programme principal de traitement des données.	
33231-Montée en température, cinétique de densification.	
33232-Avantages de la méthode interactive pour l'affinement des modèles.	65
34-Exploitation des résultats.	66
341-Renseignements que l'on peut tirer de la montée en température.	
3411-Une étape souvent négligée par les auteurs.	
3412-Les représentations possibles.	67
3413-Comparaison pour nos produits.	68
342-Palier de pression et de température.	69
3421-Comparaison des cinétiques et des modèles.	
3422-Les différents modèles.	72
3423-Les valeurs de viscosité.	
3424-Les erreurs sur la densité théorique.	73
35-Conclusion	74

4-Problèmes chimiques lors du frittage sous charge.	75
41-Diffusion chimique : barrières.	
411-Cas de la compression à chaud du bore.	77
4111-Compression dans du graphite.	
4112-Chemisage du moule par du tantale.	78
4113-Chemisage du moule par du nitrure de bore.	
41131-A partir de nitrure de bore massif.	79
41132-A partir de nitrure de bore comprimé à chaud.	80
41133-Chemisage simultané par du tantale et du nitrure de bore.	
412-Conclusions sur les barrières.	81
42-Compression à chaud du sous oxyde de bore.	
421-Le sous oxyde de bore.	
422-Le frittage réactif.	
4221-La méthode connue dans la littérature.	
42211-La barrière de diffusion.	
42212-Le mélange des produits réactifs.	84
42213-La vitesse de montée en température.	85
4222-Les conditions opératoires choisies.	
42221-Les produits de départ.	
42222-Le programme de température.	86
4223-Les courbes de densification et les renseignements que l'on en tire.	
42231-La fusion de l'anhydride borique.	87
42232-La réaction.	88
423-Le frittage de la poudre de sous oxyde.	89
43-Compression à chaud du bore.	91
431-Le frittage naturel du bore n'est pas possible.	
432-Les produits de départ.	
433-La densification.	92
4331-Le bore rhomboédrique alpha.	
4332-Le bore amorphe.	94
4333-Le bore rhomboédrique bêta.	96
4334-Comparaison des densifications des bore alpha, bêta et amorphe.	
44-Conclusion	97
441-Le frittage des phases.	
442-La méthode graphique.	98
5-Aspects théoriques de la compression à chaud.	99
51-Les étapes morphologiques	
511-1 ^{ere} étape : stade initial	
512-2 ^{eme} étape : stade intermédiaire	101
513-3 ^{eme} étape : stade final	
514-De la morphologie au modèle.	102
52-Les modes de déformation de la matière	
521-phénomènes de tassement, de fracturation des grains initiaux	
522-mécanisme d'évaporation-condensation	
523-mécanisme plastique	
524-mécanismes de diffusion des lacunes dans un gradient de lacunes	
525-Propriétés chimiques et mécanismes.	103
526-Evolution des conceptions sur les mécanismes.	
5261-Mise en cause de la notion de viscosité.	
5262-Les mécanismes non-newtoniens.	104
5263-Comparaison entre les coefficients trouvés dans les modèles et leurs valeurs trouvées par ailleurs	105
5264-Les mécanismes simultanés.	106
53-Les forces conduisant au frittage.	107
531-Les forces en présence.	
532-Calcul de la contrainte réellement exercée.	108
5321-Transmission hydrostatique.	
5322-Influence de la porosité.	

54-Comportement réel et comportement idéal des céramiques.	109
541-Croissance des grains.	
542-Situation des pores.	
543-Niveau de contrainte et mécanismes.	110
55-Construction des modèles théoriques de la compression à chaud	
551-Évolution des concepts et des modèles.	111
552-Les modèles issus du frittage naturel.	
5521-MURRAY (R2)	113
5522-McCLELLAND (R9).	
5523-KOVAL'CHENKO (R18).	
5524-COBLE (R14)	
553-Les modèles se rapprochant de la déformation à chaud.	114
56-Comparaison entre les valeurs expérimentales et les modèles.	115
561-Validité des modèles dérivés du frittage naturel.	
5611-Comparaison des affinements.	
5612-Calcul de la viscosité.	116
562-Recherche du coefficient n.	117
57-Conclusion.	
571-La modélisation.	
572-Amélioration des procédures expérimentales.	118
6-Propriétés physiques du bore et des borures.	119
61-Métallographies.	
611-Le bore rhomboédrique bêta.	
612-Le sous oxyde de bore.	120
6121-Le mélange réactif.	
6122-La poudre de B ₁₂ O ₂ comprimée à chaud.	121
62-Renseignements tirés des mesures de diffraction X.	122
données bibliographiques (m% masse pour cent).	
621-Spectre de diffraction X du bore.	124
6211-Détermination des phases.	
6212-Paramètres de maille du bore rhomboédrique bêta.	
622-Le spectre de diffraction X du sous oxyde de bore.	125
6221-Présence d'une phase amorphe.	
6222-Paramètres de maille du sous oxyde de bore.	
63-Propriétés mécaniques : microdureté.	131
631-Introduction.	
6311-Généralités	
6312-Choix de la microdureté KNOOP.	133
6313-Interprétation des mesures de dureté.	134
632-Origine et caractérisation des échantillons.	
6321-Polycristaux fondus au canon à électrons.	
6322-Dépôts en phase vapeur (CVD).	135
6323-Caractérisation des échantillons.	
633-Résultats.	136
6331-Anisotropie du bore.	
6332-Influence de la taille des grains.	
6333-Influence de la pureté.	137
634-Dureté d'autres phases.	138
635-Dureté des comprimés à chaud.	
636-Conclusion.	
64-Propriétés électriques.	139
641-Résistivité à la température ambiante.	
6411-Influence de la pureté.	140
6412-Influence de la taille des grains.	
6413-Sélectivité.	
6414-Variétés allotropiques et anisotropie du bore.	
642-Effet Seebeck, coefficient thermoélectrique α .	141
643-Comparaison des propriétés électrique et mécaniques.	

65-Propriétés de la phase sous oxyde.	142
651-Phase sous oxyde.	
6511-Analyse stoechiométrique.	
6512-Comparaison des spectres d'absorption infra rouge.	
652-Stabilité de la poudre de sous oxyde.	144
653-Oxydation du sous oxyde massif.	145
66-Autres propriétés des frittés.	146
661-Diffusivité thermique.	
662-Vitesse du son dans le bore.	147
663-Essais de coupe.	148
67-Existence de la phase $B_{12}O_2$.	149
671-Les hypothèses publiées.	
672-Discussion.	
7-Conclusion.	151
71-Aspects chimiques.	
711-Préparation et caractérisation d'échantillons en poudre.	
7111-Préparation de bore pur.	
7112-Stabilité et réactivité du bore alpha.	
7113-Synthèse du sous oxyde : $B_{12}O_2$.	152
7114-Synthèse des sous phosphures $B_{12}P_2$ et sous arseniures $B_{12}As_2$.	
7115-La spectrométrie infra rouge de ces phases.	
712-Élaboration des échantillons massifs.	
7121-La compression à chaud.	
71211-Les méthodes de calcul.	
71212-Traitement graphique des courbes de densification.	153
71213-Les modèles.	
71214-Une technique à améliorer.	154
7122-La protection chimique de l'échantillon.	
7123-Le sous oxyde de bore.	
71231-Le frittage sous charge réactif du sous oxyde de bore.	
71232-Le frittage sous charge de la poudre de sous oxyde.	155
71233-La phase $B_{12}O_2$	
71234-Les propriétés du sous oxyde	
7124-Le bore élémentaire massif.	156
71241-Le frittage sous charge du bore.	
71242-Relation pureté/propriétés du bore bêta.	
72-Nouvelles méthodes et informatique.	157
721-Les limites des travaux théoriques sur le frittage sous charge.	
722-Les approches théoriques sont souvent restrictives.	
7221-L'expérimentation.	
7222-La modélisation.	158
7223-Une méthode souffrant de certaines limitations.	
723-L'informatique peut bouleverser les approches expérimentales.	
7231-Deux directions possibles pour l'informatique.	
7232-Trois niveaux peuvent être touchés par l'informatique répartie.	159
72321-Le pilotage des expérimentations.	
72322-L'acquisition de données.	
72323-Le traitement et la manipulation des données.	
7233-Une nouvelle démarche expérimentale ?	160
72331-Aide dans le choix des paramètres expérimentaux.	
72332-La méthode englobe les méthodes précédentes.	
72333-Préserver la richesse des informations.	
72334-L'apport des approches graphiques pour les données qualitatives.	161
724-Les logiciels graphiques à développer.	
725-Conclusion	

ANNEXE 1 - Prise en compte du fluage et de la dilatation des poinçons en graphite.	A1
A1.1-Le problème du fluage des poinçons en graphite.	
A1.2-Prise en compte dans le calcul.	A2
A1.3-Dilatation des poinçons.	A3
ANNEXE 2 - Compression à chaud : calcul de la porosité, entrée des données et incertitudes sur les résultats.	A5
A2.1-Calcul des grandeurs dérivées de la densité.	
A2.11-Calcul de la densité quand la masse de l'échantillon varie.	
A2.12-Calcul de la déformation .	
A2.13-Calcul de la porosité Q .	
A2.2-Entrées des données.	A6
A2.3-Erreurs et incertitudes.	
A2.31-Notation.	
A2.32-Simulation des données.	A7
A2.33-Erreurs systématiques.	A8
A2.34-Incertitudes sur la densité.	A9
A2.35-Incertitudes sur la porosité Q .	A10
ANNEXE 3 - Mesures de microdureté méthodes et résultats.	A13
A3.1-Conditions expérimentales	
A3.11-Mesures de la microdureté.	
A3.12-Mise en forme des échantillons.	
A3.13-Mesure et zones de contraintes.	A14
A3.2-Influence de la charge.	A15

LISTE DES FIGURES :

0a1: Icosaèdre B ₁₂	P2
0a2: Polyèdre de coordination (R298).	2
0b : Maille élémentaire du bore alpha (R175).	3
0c : Structure du bore rhomboédrique alpha montrant les liaisons delta.	4
0d : Structure type du carbure de bore.	5
0e : Structure du sous oxyde de bore : B ₁₂ O ₂ .	7
1a : Représentation montrant la réponse analytique non uniforme.	15
2a : Bore amorphe Cerac, grossissement 3500 pris au microscope à balayage	20
2b : Dissociation de BI ₃ , montage va et vient.	26
2c : Croissance de bore alpha sur le bore "miroir".	27
2d : Amas de bore rhomboédrique alpha	27
2e : Montage de réduction de BBr ₃ par H ₂ .	30
2f : Cinétique de réduction de BBr ₃ par l'hydrogène.	31
2g : Bore rhomboédrique alpha obtenu par réduction de BBr ₃ par H ₂ (X3500).	32
2h : Poudre de sous oxyde de bore B ₁₂ O ₂ préparée par réduction de ZnO par B.	39
2i : Spectre RAMAN du bore alpha	44
2j : Spectre IR du bore alpha	44
2k : Spectre IR du carbure de bore.	45
2l : Spectre IR du sous oxyde de bore	47
2m : Spectre IR du sous arseniure de bore.	47
2n : Spectre IR du sous phosphure de bore.	47
3a1: La presse à chaud DEGUSSA	52
3a2: Schéma de principe de la presse à chaud DEGUSSA	53
3b : Matrice et visées pyrométriques.	54
3c : Gradient thermique axial pour différentes températures de palier	56
3d : Évolution des différentes grandeurs lors de la compression (CB54).	57
3e : Incertitudes sur le calcul de la porosité.	61
3f : Ordinogramme simplifié du traitement des données.	64
3g : Cinétique de différents produits.	65
3h : Modèle de MURRAY vérifié dans l'intervalle 131 146.	66
3i : Ecart entre la droite et la courbe expérimentale de la figure 3h	70
3j : Exemple de fluctuation de pression et de température.	70
3k : Exemple de modèle non vérifié.	71
3l : Carbure de bore (CB99) poudre préalliée, densité théorique choisie : 2,49	71
3m : Carbure de bore (CB99) poudre préalliée, densité théorique choisie : 2,512	72
4a : Barrières de diffusion chimique.	76
4b1: Evolution de la densité lors de la compression réactive de sous oxyde de bore à différentes pressions.	84
4b2: Bilan en volume des phases en présence lors de la montée en température à 20MPa.	84
4b3: Bilan en volume des phases en présence lors de la montée en température à 29MPa.	85
4b4: Evolution de la densité pendant la montée en température lors de la compression réactive du sous oxyde de bore.	86
4b5: Vitesse de densification pendant la montée en température lors de la compression réactive du sous oxyde de bore.	87
4b6: Détails de la figure 4b5.	88
4c1: Densification de poudre de sous oxyde de bore.	89
4c2: Variation de la porosité lors de la compression de poudre de sous oxyde, pendant la montée en température.	90
4c3: Vitesse de densification lors de la compression de poudre de sous oxyde, pendant la montée en température.	90
4d1: Compression à chaud de bore rhomboédrique alpha, le palier de pression commence à 66mn.	92
4d2: Variation de la porosité avec le changement de phase lors de la compression à chaud du bore rhomboédrique alpha.	92
4d3: Comparaison des cinétiques de densification du bore alpha et d'un mélange réactif bore alpha B ₂ O ₃ à 20MPa.	93

4d1: Compression à chaud de bore rhomboédrique alpha, le palier de pression commence à 66mn.	p 92
4d2: Variation de la porosité avec le changement de phase lors de la compression à chaud du bore rhomboédrique alpha.	92
4d3: Comparaison des cinétiques de densification du bore alpha et d'un mélange réactif bore alpha B_2O_3 à 20MPa.	93
4e1: Comparaison de compression à chaud de bore amorphe, P de palier : 40MPa.	94
4e2: Comparaison des variations de porosité pendant l'étape de montée en température lors de la compression à chaud du bore amorphe.	94
4e3: Comparaison des cinétiques de densification du bore amorphe	95
4e4: Comparaison des cinétiques de densification du bore amorphe et d'un mélange réactif bore amorphe et B_2O_3 à 20MPa.	96
4e5: Comparaison des cinétiques de densification du bore amorphe et d'un mélange réactif bore amorphe et B_2O_3 à 29MPa.	96
4f : Cinétique de densification du bore bêta (CB41).	97
5a : Construction des modèles de compression à chaud, influence des différentes variables.	100
5b : Les stades du frittage.	101
5c : Comportement de solides soumis à une contrainte, relation contrainte déformation.	104
5d : Modèles de frittage sous charge d'après PASTOR (R6).	110
5e : Décomposition du calcul du modèle de MURRAY (R2)	112
5f : Corrélation entre le $\log_{10}(dD/dt)/D$ et $\log_{10}P/D$	117
6a : Bore amorphe (CB27).	119
6b : Bore bêta comprimé à chaud (CB41).	120
6c : Échantillon biphasé $B_{12}O_2/BB$, CB40, préparé par compression à chaud réactive	120
6d : Échantillon monophasé $B_{12}O_2$, CB32, préparé par compression à chaud réactive	121
6e : Échantillon de $B_{12}O_2$, CB50, poudre comprimée à chaud, clichés pris lumière polarisée	121
6f : Sous oxyde en poudre, comprimé à chaud (CB50) au microscope à balayage	122
6g : Corrélation entre les impuretés présentes dans la phase rhomboédrique bêta et la variation du volume de maille.	123
6h : Comparaison de clichés de diffraction X de bore	126
6i : Décomposition du cliché de diffraction X du sous oxyde	127
6j : Variation des paramètres de maille du sous oxyde de bore	130
6k : Microdureté du bore beta en fonction du volume hexagonal de la maille, d'après les données du tableau 6G.	133
6l : Empreinte de microdureté KNOOP sur un monocristal (D12).	134
6m : Microdureté KNOOP du bore en fonction du contenu en impuretés montrant l'influence prédominante des techniques de préparation.	137
6n : Variation de la résistivité à la température ambiante d'échantillons de différentes provenances.	140
6o : Évolution de la force thermoélectrique du bore β en fonction de la température pour différentes puretés.	141
6p : Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon CB10.	142
6q1: Thermogravimétrie de la dissociation de la poudre de sous oxyde, (prise d'essais 70mg, 1 atm Ar).	144
6q2: Comparaison de pertes de masse de sous oxyde de bore en atmosphère inerte. Données de la figure 6q1 comparées à la littérature	144
6r1: Oxydation, à 950°C, du sous oxyde de bore massif comprimé à chaud.	145
6r2: Oxydation, à 1200°C, du sous oxyde de bore comprimé à chaud.	146
6s1: Diffusivité thermique du bore comprimé à chaud.	147
6s2: Diffusivité thermique du sous oxyde de bore comprimé à chaud.	147
6t : Vitesse du son dans du bore comprimé à chaud de différentes densités (densité théorique 2,35).	148

A1a: Retrait des poinçons de graphite	A 1
A1b: Retrait des poinçons à différents instants.	A 2
A1c: Fluage secondaire des poinçons en graphite.	A 3
A1d: Dilatation des poinçons en graphite.	A 4
A2a: Données simulées d'une compression.	A 7
A2b: Erreurs systématiques sur la densité absolue.	A 8
A2c: Incertitude relative sur la densité.	A 9
A2d: Erreurs et incertitudes sur la densité relative.	A10
A2e: Erreurs et incertitudes sur la porosité relative.	A11
A3a: Morphologie des zones d'empreinte à différents temps d'attaque : a) empreinte brute, b) 1mn, c) 2mn, d) 3mn	A14
A3b: Schéma de la zone perturbée par l'empreinte, correspondant à la photographie de la figure A3a.	A15
A3c: Influence de la charge sur la taille des empreintes de microdureté.	A15

ÉQUATIONS

THÈSE

(E 1.1)	p14	(E 3.7)	p72	(E 5.12)	p113
(E 1.2)	p15	(E 3.8)	p72	(E 5.13)	p114
				(E 5.14)	p114
				(E 5.15)	p115
(E 2.1)	p22	(E 5.1)	p103	(E 5.16)	p115
(E 2.2)	p24	(E 5.2)	p103	(E 5.17)	p115
(E 2.3)	p40	(E 5.3)	p104		
		(E 5.4)	p104		
		(E 5.5)	p104	(E 6.1)	p134
(E 3.1)	p59	(E 5.6)	p106	(E 6.2)	p134
(E 3.2)	p61	(E 5.7)	p107	(E 6.3)	p138
(E 3.3)	p61	(E 5.8)	p108	(E 6.4)	p140
(E 3.4)	p61	(E 5.9)	p108	(E 6.5)	p147
(E 3.5)	p61	(E 5.10)	p108		
(E 3.6)	p67	(E 5.11)	p108		

ANNEXES

(E A.1)	pA2	(E A.9)	pA8	(E A.15)	pA10
(E A.2)	pA5	(E A.8)	pA8	(E A.16)	pA10
(E A.3)	pA5	(E A.10)	pA8	(E A.17)	pA10
(E A.4)	pA5	(E A.11)	pA9	(E A.18)	pA10
(E A.5)	pA8	(E A.12)	pA9	(E A.19)	pA11
(E A.6)	pA8	(E A.13)	pA9	(E A.20)	pA13
(E A.7)	pA8	(E A.14)	pA10		

LISTE DES TABLEAUX.

0A : Comparaison des dimensions de la maille du bore bêta et des composés "interstitiels" du bore alpha.	6
1A : Références des indexations des différentes phases rencontrées.	11
1B : Exemples des réactions nucléaires possibles pour l'analyse des éléments légers.	14
1C : Vérification de la composition de certaines phases réfractaires.	16
1D : Concentrations en oxygène de TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 mesurées par activation en utilisant Al_2O_3 comme étalon (% en poids).	17
1E : Comparaison des analyses pour différents borures binaires, en pour cent en poids.	18
2A : Caractéristiques des poudres de bore utilisées.	19
2B : Synthèses de bore à partir de trihalogénures de bore (BBr_3 , BI_3)	21
2C : Bilan des synthèses de BI_3 .	23
2D : Essais de dissociation de triiodure de bore.	25
2E : Impuretés présentes dans BBr_3 et leurs caractéristiques physiques	28
2F : Synthèse de bore alpha par réduction de BBr_3 par H_2	29
2G : Différentes synthèses des sous oxyde de bore.	37
2H : Synthèse de $B_{12}O_2$, oxydation du bore catalysée par le platine.	38
2I : Synthèse du sous oxyde de bore par réduction d'oxydes métalliques	39
2J : Synthèse de $B_{12}O_2$, réduction de l'oxyde de zinc par le bore	40
2K : Différentes méthodes de synthèse du sous phosphure de bore.	41
2L : Différentes méthodes de synthèse du sous arséniure de bore.	42
2M : Phases obtenues et paramètres de maille des sous phosphures et sous arséniures de bore.	43
2N : Comparaison des attributions des vibrations IR des composés : $B_{12}O_2$, $B_{12}CBC$, $B_{12}P_2$ et $B_{12}As_2$	46
2O : Comparaison des spectres d'absorption infrarouge de $B_{12}P_2$ et $B_{12}As_2$, isotopes de B naturels et enrichis en ^{10}B (en $cm^{-1} \pm 2$)	48
3A : Facteurs aggravant l'effet du gradient thermique sur l'échantillon	56
3B : Programmes de pression et de température de la littérature.	60
3C : Modèles de frittage sous charge, sous leur forme intégrée.	69
3D : Affinements des modèles de compression à chaud pour différents produits.	73
4A : Préparation des poudres en vue du frittage.	75
4B : Barrières de diffusion pour la compression à chaud de bore à $1800^\circ C$.	77
4C : Caractéristiques de produits comprimés à chaud.	82-83
4D : Rôle des traitements thermiques sur la pureté du bore.	91
5A : Valeur de n, la puissance de la contrainte dans l'équation de déformation, selon les mécanismes mis en jeu.	105
5B : Valeur des coefficients n et m, dans l'équation déformation-contrainte, selon les mécanismes mis en jeu.	106
6A : Paramètres de la maille du bore β et pureté,	123
6B : Paramètres de la maille du bore β obtenu par frittage sous charge.	124
6C : Caractéristiques des poudres $B_{12}O_2$ préparées par la méthode HOLCOMBE	128
6D : Résultats de déconvolution, phase amorphe.	129
6E : Données biblio. sur la dureté du bore et de borures riches en bore	131
6F : Données bibliographiques sur la dureté du bore en fonction de la préparation, des impuretés en masse et du volume de maille	132
6G : Méthodes de préparation des échantillons	135
6H : Caractérisation chimique et mesures de dureté et de résistivité	136
6I : Dureté d'échantillons comprimés à chaud.	138
6J : Dosage de l'oxygène dans le sous oxyde de bore (% en poids).	142
6K : Comparaison des spectres d'absorption IR de " $B_{12}O_2$ "	143
6L : Valeurs de la vitesse du son et de la constante élastique du bore	148
6M : Hypothèses publiées sur la structure du sous oxyde de bore.	149

ÉTUDES SUR LE BORE ET LES
COMPOSÉS INTERSTITIELS DU BORE ALPHA.
TRAITEMENT INFOGRAPHIQUE DES
CINÉTIQUES DE FRITTAGE SOUS CHARGE.

par Christian BRODHAG
Ingénieur Civil des Mines

Mots Clés : bore, sous-oxyde de bore, céramiques, absorption IR, stabilité, propriétés électriques, microdureté cinétique de frittage sous charge, métallurgie des poudres, modélisation, informatique graphique, APL

Résumé.

Nous avons étudié la famille des composés isostructuraux du bore alpha (B_xC , $B_{12}O_2$, " $B_{12}As_2$ ", " $B_{12}P_2$ ") grâce à la spectrométrie infrarouge et leurs propriétés notamment électriques et mécanique (microdureté).

Nous avons préparé du bore pur sous forme alpha par réduction de BBr_3 par l'hydrogène, car la dissociation de BI_3 donne de mauvais résultats.

La meilleure valorisation industrielle de ces céramiques ne pouvant se faire que sur des échantillons massifs, nous avons comprimé à chaud du bore et du sous oxyde de bore.

Nous avons comparé les modèles de frittage et les cinétiques calculées à partir des compressions, avant de développer une méthode informatique graphique originale, pouvant avoir des applications tant au niveau de la qualité, qu'au niveau informatique lui même.

Nous avons été conduits à mettre au point des barrières de diffusion chimique qui ont fait l'objet d'un brevet.

Différentes propriétés physiques du bore et des borures ont été envisagées :

pour les diverses phases : métallographies,
pour le bore : diffraction X, microdureté, résistivité électrique, coefficient Seebeck, diffusivité thermique, vitesse du son.

pour le sous oxyde de bore : diffraction X, stabilité de la poudre, oxydation d'échantillons massifs, diffusivité thermique.